

**Untersuchungen zur
Bestimmung des Endpunktes
digitaler coulometrischer Titrationsen**

**Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

vorgelegt von

**Sebastian Kalb
aus Großenhain**

Marburg/Lahn 1974

Untersuchungen zur Bestimmung des Endpunktes digitaler coulometrischer Titrationsen

**Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

vorgelegt von

**Sebastian Kalb
aus Großenhain**

Marburg/Lahn 1974



Vom Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 2. 12. 1974

Tag der mündlichen Prüfung: 17. u. 18. 12. 1974

Berichterstatter: Prof. Dr. S. Ebel

Mitberichterstatter: Prof. Dr. H. Klamberg

Die vorliegende Arbeit entstand an dem von
Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Horst Böhme
und Herrn Professor Dr. Klaus Hartke gelei-
teten Institut für Pharmazeutische Chemie
und Lebensmittelchemie der Philipps-Univer-
sität Marburg/Lahn auf Anregung und unter
Anleitung von

Herrn Professor Dr. Siegfried Ebel.

Für alle Hilfe und jegliche Unterstützung
möchte ich mich an dieser Stelle sehr
herzlich bedanken.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung.	1
2. Digitale Coulometrie.	7
2.1. Das digitalcoulometrische Titrationssystem.	8
3. Auswertung digitaler Titrationskurven.	13
3.1.1. Näherungsverfahren.	14
3.1.1.1. Fehlerbetrachtung.	24
3.1.1.2. Grenzwertbetrachtung der Gleichungen.	25
3.1.2. Fehlerrechnung mit gerechneten mono- valenten Titrationskurven.	29
3.1.2.1. Titrationsschrittweite.	41
3.1.2.2. Kinetisch bedingte Potentialübernahme- fehler.	52
3.1.2.3. Elektrodenfunktionen.	57
3.1.2.4. Auswertung von Titrationsen starker Säuren und monovalenter Fällungen in Abhängigkeit von der Vorlagekonzentra- tion.	57
3.1.2.5. Auswertung von Titrationsen schwacher Säuren in Abhängigkeit von der Vorlage- konzentration.	64
3.1.2.6. Aktivitätskoeffizient.	71
3.1.3. Auswertung heterovalenter Titrationsen.	72

	Seite
3.1.3.1. Auswertfehler bei heterovalenten Fällungstitrationsen.	81
3.1.3.2. Heterovalenzfaktorverhältnisse.	82
3.2. Das GRANverfahren.	86
3.2.1.1. Ableitung für coulometrische Titrationsen starker Säuren.	87
3.2.1.2. Ableitung für coulometrische Titrationsen schwacher Säuren - geladen und ungeladen.	88
3.2.1.3. Ableitung für coulometrische Fällungstitrationsen vom Typ AX.	92
3.2.2. Auswertung nach dem GRANverfahren.	93
3.2.2.1. Normierungsgrenze.	95
3.2.2.2. Titrationsschrittweite.	99
3.2.2.3. Kinetisch bedingte Potentialübernahmefehler.	99
3.2.2.4. Elektrodenfunktion.	101
3.2.2.5. Aktivitätskoeffizient.	104
3.2.2.6. Auswertung von Titrationsen starker Säuren und monovalenter Fällungen.	107
3.2.2.7. Auswertung von Titrationsen schwacher Säuren.	111
3.2.3. Zusammenfassung.	113
4. Auswertung digitaler amperometrischer Titrationsen.	117

	Seite
5.	Bromierung von Aromaten. 119
5.1.1.	Bestimmung der Bromierungsgeschwindigkeit mit der stationary state Methode. 121
5.1.2.	Berechnung der Potential-Zeit-kurven. 124
5.1.3.	Diskussion der Ergebnisse. 128
5.1.4.	Coulometrische Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. 135
5.1.5.	Diskussion der experimentell erhaltenen Ergebnisse. 137
6.	Digitale coulometrische Titrationsen. 143
6.1.	Acidimetrie. 145
6.1.1.	Bestimmung der Dissoziationskonstanten. 152
6.2.	Argentometrie. 155
6.3.	Redox titrationen. 157
6.3.1.	Cerimetrie. 157
6.3.2.	Manganometrie. 158
6.4.	Bromometrie. 159
6.5.	Rechnergesteuerte digitale coulometrische Titrationsen. 165
7.	Experimentelle Ausführung der digitalen coulometrischen Titrationsen. 169
7.1.	Titrationenablauf. 169
7.2.	Generatorelektroden. 171
7.3.	Stromschlüssel. 171
7.4.	Indikatorelektroden. 172

	Seite
7.5.	Reagenzien. 172
7.5.1.	Reagenzdosierung. 173
7.6.	Experimentelle Durchführung der Bestimmung der Bromierungsgeschwindigkeitskonstanten. 173
8.	Rechenprogramme. 175
8.1.	Fehlersimulationsprogramme FEHLFOR und FEHLGRAN. 175
8.1.1.	Aufgabe der Programme. 175
8.1.2.	Programmbeschreibung. 176
8.1.3.	Prozedur FORTUIN. 177
8.1.4.	Prozedur GRAN. 187
8.1.5.	Dateneingabe. 188
8.1.6.	Datenausgabe. 190
8.1.7.	Rechenprotokoll FEHLFOR. 191
8.1.8.	Rechenprotokoll FEHLGRAN. 206
8.2.	Programm FORTUIN-KELLER-RICHTER. 221
8.2.1.	Aufgabe des Programms. 221
8.2.2.	Programmbeschreibung. 221
8.2.3.	Dateneingabe. 221
8.2.4.	Datenausgabe. 224
8.2.5.	Programmlisting. 225
8.3.	Programm GRANCOU. 230
8.3.1.	Aufgabe des Programms. 230
8.3.2.	Dateneingabe. 230

	Seite
8.3.3. Datenausgabe.	233
8.3.4. Rechenprotokoll GRANCOU.	234
8.4. Programm KSCOU.	252
8.4.1. Aufgabe des Programms.	252
8.4.2. Dateneingabe.	252
8.4.3. Datenausgabe.	254
8.4.4. Rechenprotokoll KSCOU.	255
8.5. Programm KIN.	266
8.5.1. Aufgabe des Programms.	266
8.5.2. Dateneingabe.	266
8.5.3. Datenausgabe.	266
8.5.4. Rechenprotokoll KIN.	267
8.6. Programm KINAUS.	271
8.6.1. Aufgabe des Programms.	271
8.6.2. Dateneingabe.	271
8.6.3. Datenausgabe.	271
8.6.4. Rechenprotokoll KINAUS.	272
8.7. Programm RECOUL.	278
8.7.1. Aufgabe des Programms.	278
8.7.2. Programmbeschreibung.	279
8.7.3. Dateneingabe.	279
8.7.4. Datenausgabe.	279
8.7.5. Programmlisting.	288
9. Zusammenfassung.	297
Zeichenerklärungen.	299
Literaturverzeichnis.	303

Bei der Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche mit ® gekennzeichnet sind.

1. Einleitung.

Titrationen mit elektrometrischer Indikation gehören heute zu den Routineverfahren analytischer Laboratorien. Durch den Einsatz von Probenwechslern, die eine eindeutige Probenidentifikation ermöglichen, die Probennahme, Probenvorbereitung, Titration und Auswertung steuern, ist es erst seit kurzem möglich, den Titrationsvorgang voll zu automatisieren [49] .

Neben einem vollautomatischen Titrationsablauf sind gerade auch für die pharmazeutische und medizinische Analytik Verfahren interessant, mit denen noch geringe Substanzmengen analysiert werden können. Im Gegensatz zur Volumetrie sind mit der Coulometrie noch Bestimmungen unterhalb des Millimolbereichs im Mikro- und Submikrobereich möglich [9, 47, 57, 87] . Aus der verbrauchten Elektrizitätsmenge wird nach den Faradayschen Gesetzen die Anzahl der Äquivalente des umgesetzten Stoffes berechnet. Die Zugabe und Dosierung des Reagenzes, das aus einem "Zwischenreagenz" durch kathodische oder anodische Elektrolyse erzeugt wird, ist bei 100 % Stromausbeute für die elektrochemische Reaktion genauer, einfacher und reproduzierbarer als in der Volumetrie. Es können 10^{-12} bis 10^{-17}

Äquivalente des Titriermittels dosiert werden [78] .
Deshalb erscheint auch der Vorschlag sinnvoll, an Stelle einer Urtitersubstanz in der Maßanalyse die physikalische Größe - das Coulomb - einzuführen [78] . Aus der Faradayschen Konstante läßt sich leicht die Beziehung zur elektrischen Elementarladung eines Elektrons herstellen, das als Titriermittel benutzt wird. Wesentliche Anwendungsmöglichkeiten sind die Acidimetrie, Argentometrie, Komplexometrie und Redoxtitrationen. Im letzteren Falle spielen vor allem Titrationen mit sonst nur schwierig zu handhabenden Reduktions- und Oxidationsmitteln (Ag^{2+} , Co^{3+} , Cu^+ , Sn^{2+} , Ti^{3+}) eine große Rolle. Auch Halogenierungsreaktionen sind sehr vielfältig angewendet worden.

Abhängig vom Arbeitselektrodenpotential unterscheidet man zwischen zwei Hauptverfahren in der Coulometrie. Die potentiostatische Coulometrie wird bei kontrolliertem und konstantem Arbeitselektrodenpotential durchgeführt. Da Nebenreaktionen ausgeschlossen werden können, lassen sich polarographisch aktive Substanzen selektiv bestimmen. Der Elektrolysestrom nimmt exponentiell mit der Zeit ab. Die Elektrizitätsmenge wird mit einem Integrator, rechnerisch-graphisch, oder auch mit einem Ag-Coulometer bestimmt.

Die coulometrische Titration oder Coulometrie läuft bei konstanter Stromstärke und unkontrolliertem Potential ab. Um 100 % Stromausbeute erzielen zu können, muß die Konzentration des Elektrolyten und die dazugehörige Stromdichte für die Elektroden bekannt sein. Experimentell ist sie nicht sehr aufwendig. Während bei Coulometern der älteren Generation die Zeit zur Berechnung der Elektrizitätsmenge von einer synchron geschalteten Stoppuhr abgelesen werden mußte (z. B. Metrohm E 211), zeigen die Geräte der neuen Generation direkt die erzeugten Mikroäquivalente digital an (Metrohm Coulostat E 524 , Tacussel Coulomod, Radelkis OH - 404).

Rechnergesteuerte coulometrische Titrationssysteme waren bis zu Beginn dieser Arbeit unbekannt. Eine Teilautomatisierung ohne Rechnersteuerung ist mit den Endpunkttitratoren, die bei ABRESCH und CLASEN zusammengefaßt beschrieben sind [1] , erreicht. Bei diesen Titrationsverfahren wird vorausgesetzt, daß die Indikatorelektrode immer exakt reproduzierbar arbeitet und die der Titration zugrunde liegende Reaktion schnell verläuft. Da das Endpunktpotential bekannt sein muß, ist der Einsatz solcher Systeme für unterschiedliche Titrationsprobleme weniger geeignet. Jedoch bereitet der Anschluß an Datenverarbeitungsanlagen keine Schwierigkeiten.

Universeller einsetzbar sind Systeme, die aus der coulometrischen Titrationskurve den Endpunkt bestimmen. Prinzipiell bieten sich die analoge und digitale Arbeitsweise an. Analog arbeitend wird das Elektrodenpotential gegen die erzeugte Strommenge graphisch registriert. Optimale Arbeitsbedingungen sind erreicht, wenn zusätzlich die Reagenzzerzeugung der Potentialänderung automatisch angepaßt wird. So werden Zeiteffekte, die durch die Änderung des Diffusionspotentials am Diaphragma der Referenzelektrode entstehen oder die durch eine zeitliche Potentialverschiebung am Eingangszeitglied des Potentiographen bedingt sind, ausgeglichen [21]. Das so erhaltene Potentiogramm kann nach den bekannten graphischen Verfahren (Tangentenverfahren[40, 55], Kreisverfahren [77] oder Schnittpunktverfahren [20]) ausgewertet werden. Von einem analog arbeitenden coulometrischen Titrationssystem berichteten BECKER und BEYERMANN [2]. Dieses Gerät hat aber den entscheidenden Nachteil, daß die Reagenzzerzeugung nicht der Potentialänderung angepaßt wird. Dies kann bei der Auswertung zu entscheidenden Fehlern führen, die oftmals in der Größenordnung von 1 - 3 % liegen können [25]. Durch geeignete elektronische Schaltungen sollte es technisch möglich sein, ein Gerät mit den gewünschten Forderungen für eine analoge Arbeitsweise zu bauen. Der dauernde Einfluß des elek-

trischen Feldes der Generatorelektroden auf die Indikatorelektrode kann besonders bei Verwendung von Glaselektroden zu Störungen in der Potentialanzeige führen [1] . Obwohl sich diese Störungen durch Abschirmung der Elektrode weitgehend vermeiden lassen, treten sie bei digitaler Arbeitsweise nicht auf. Die Potentialmessung erfolgt erst nach der diskreten schrittweisen Reagenzerzeugung. Ist die Kinetik sowohl der Elektrode als auch der Titrationsreaktion berücksichtigt oder ausgeglichen worden, wird das Potential ausgedruckt. Dies kann durch vorgegebene Wartezeiten oder über das abgeleitete Signal der Elektrode bei sogenannten Gleichgewichtstitrationen erreicht werden [69, 89] . Zur Auswertung stehen Verfahren zur Verfügung, die alle Meßpunkte [64] , die Meßpunkte vor dem Äquivalenzpunkt [38, 56, 25] oder lediglich die Meßpunkte in unmittelbarer Nähe des Äquivalenzpunktes berücksichtigen [40, 42, 30] .

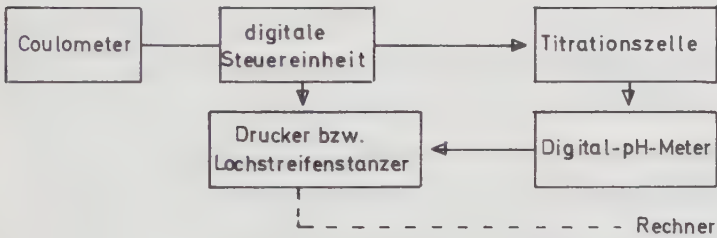
In jüngster Zeit erschienen Arbeiten von LANGE und BORNER [57] und von KELLER [51] , die von on-line betriebenen coulometrischen Titrationssystemen berichten. LANGE und BORNER arbeiten mit den Endpunktverfahren, während KELLER der Endpunktbestimmung die coulometrische Titrationskurve zugrunde legt. Die Entwicklung eines solchen coulometrischen Titrationssystems muß außer der

apparativen Seite auch die Untersuchung der zur Verfügung stehenden Auswertverfahren und vor allem die Überprüfung kinetischer Effekte umfassen. Dies ist vor allem deshalb erforderlich, da eine Reihe der die Titrationskurve bestimmenden Parameter gerade im Mikrobereich eine wesentlich größere Rolle spielen, als im normalen maßanalytischen Konzentrationsbereich. Ein weiterer wichtiger Vorteil eines digitalen Coulometers liegt in der Möglichkeit einer Automatisierung mit späterem off-line, on-line oder voll rechnergesteuerten Betrieb. Unter diesen Aspekten erschien es sinnvoll ein digitales coulometrisches Titrationssystem zu entwickeln.

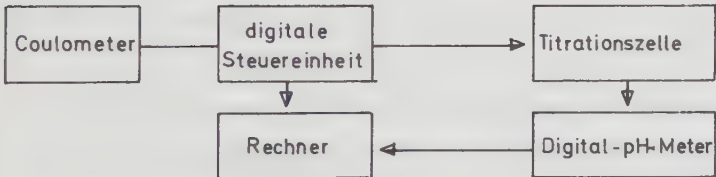
2. Digitale Coulometrie.

Für die Digitalisierung coulometrischer Titrationsen sind sowohl der off-line und der on-line als auch der voll rechnergesteuerte Betrieb möglich, wie in den folgenden Blockdiagrammen gezeigt wird (Abb. 1).

off-line:



on-line:



rechnergesteuert:

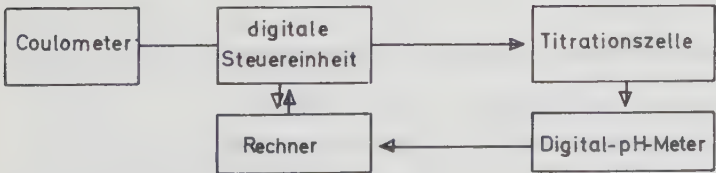


Abb.1: Blockdiagramme

Die Titration beginnt mit einem Startsignal und läuft in Titrationsschritten bis zu einem Stoppsignal. Ein Titrationsschritt muß sich dabei aus Reagenzerzeugung, Wartezeit und Potentialübernahme zusammensetzen. Zur Steuerung des Titrationsablaufes ist es erforderlich, daß Reagenzerzeugungs- und Wartezeit voneinander unabhängig frei wählbar sind.

2. 1. Das digitalcoulometrische Titrationssystem.

Zunächst wurde versucht, ein digitales volumetrisches Titrationssystem (Metrohm Titroprint E 475) für die Coulometrie umzurüsten. Über die Steuerleitung für die Motorbürette wurde eine Multivibratorschaltung [†]) angesprochen, die für entsprechende frei wählbare Zeiten - 1, 2, 4, 8 s - den Stromkreis des Coulometers (Metrohm E 211) ein- und ausschaltete. Der dem Gerät zugrunde liegende Ablauf des Titrationszyklus mit Potentialausdruck (Druck), Reagenzerzeugung (Takt) und frei wählbaren Wartezeiten (Pause) blieb erhalten. Die ersten digitalen coulometrischen Säure-, Base - und

[†]) nach eigenen Angaben im Zentralen Entwicklungslabor
für Elektronik der Philipps-Universität Marburg gebaut

Bromierungstitrationen verliefen zufriedenstellend. Zur Verbesserung dieses Titrationssystems sollte weitgehend von einer Relaissteuerung, wie sie zum Ansprechen der Schaltlogik und zum Ein- und Ausschalten des Coulometers verwendet wurde, abgesehen werden. Ferner sollte für die Taktzeiten eine definierte Zeitbasis zur Verfügung stehen, um beobachtete Taktzeitschwankungen auszuschließen. Die bisher gesammelten Erfahrungen bildeten die Grundlage für ein neues digitales coulometrisches Titrationssystem. Die Entwicklung blieb dabei auf eine digitale Steuereinheit beschränkt, und folgende Punkte sind für einen optimalen Arbeitsablauf besonders wichtig:

1. Verlustloses, schnelles Durchschalten des Coulometerstromes für eine genau definierte Zeit. (Takt)
2. frei wählbare Taktzeiten.
3. Frei wählbare, zwischen den Takten liegende Wartezeiten. (Pause)
4. Zwischen Pause und Takt soll der Meßwertdatenausdruck oder die Datenübergabe an ein Folgesystem erfolgen. (Druck)

Der Funktionsablauf des digitalen Steuerteiles ⁺⁾ wird im folgenden Blockdiagramm gezeigt (Abb. 2 und 3).

+) wurde nach meinen Vorschlägen von der Firma Moebius-Regeltechnik in Kassel gebaut. Herrn Moebius danke ich besonders für die Beratung und Konstruktion des digitalen Steuerteils.

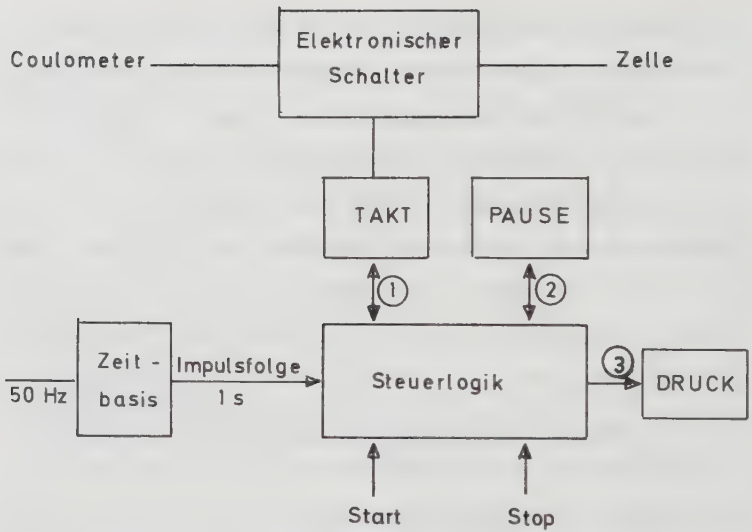


Abb. 2: Blockdiagramm: Digitalcoulometer

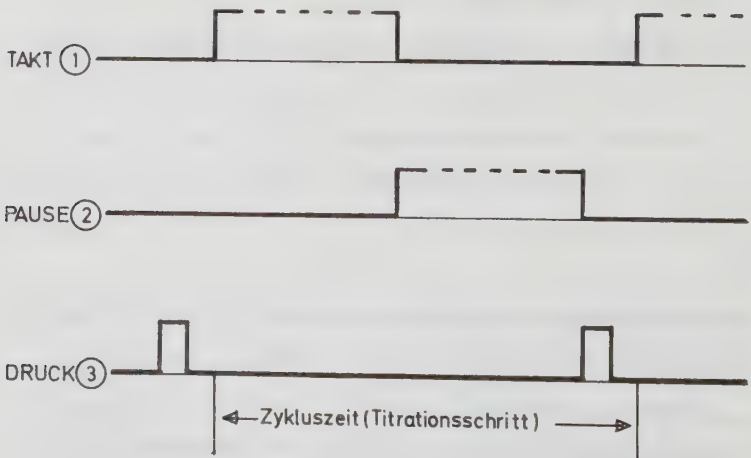


Abb. 3: Zyklussteuerung des Digitalcoulometers

Da bislang eine direkte Kopplung an einen geeigneten Rechner aus finanziellen Gründen nicht zu verwirklichen war, konnte die Steuerlogik nur für einen möglichen rechnergesteuerten Betrieb vorbereitet werden. Das Steuer-
teil hat einen Ein- und Ausgang für den Coulometerstrom-
kreis und einen Steuerausgang für ein geeignetes Poten-
tialübernahmesystem. Die Titration beginnt mit der Meß-
wertübernahme und läuft in Titrationsschritten - Takt,
Pause, Druck - bis zu einem gegebenen Stoppsignal, wobei
ein begonnener Titrationsschritt in jedem Fall zu Ende
geführt wird. Als Zeitbasis für die Impulslänge wurde
die Netzfrequenz gewählt, die nach Norm um $\left| < 1\% \right|$ vom
Sollwert abweicht. Die möglichen Einstellungen für den
Takt sind: 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256 s und für die
Pause: 2, 5, 9, 16, 34, 64, 128, 156 s. Durch entspre-
chende Kombination von Takt und Stromstärke lassen sich
die gewünschten Elektrizitätsmengen erzeugen. Das Steuer-
teil arbeitet mit einer Konstantstromquelle einwandfrei.
Sein Coulometereingang ist während der Pausen kurzge-
schlossen und während der Takte wird die angelegte Strom-
stärke voll und verlustlos durchgeschaltet. Da die ent-
sprechenden Bauteile fast keine Trägheit besitzen, erfolgt
der Flankenanstieg und -abstieg innerhalb von weniger als
1 ms, wie oszillographisch nachgewiesen werden konnte.
Auf eine Eichung der Taktzeiten konnte verzichtet werden,

da die Netzfrequenz als Zeitbasis gewählt wurde. Die digitale Steuereinheit bildete zusammen mit dem Coulometer Metrohm E 211, dem Knick Digital-pH-Meter, das über eine zusätzliche Anzeige der Potentialänderung pro s verfügt, und dem Kienzle Drucker D 44 das digitale coulometrische Titrationssystem.

Bei den ersten Titrationsversuchen machten sich Brummschleifen im Titrationssystem störend bemerkbar. Durch die zusätzlich auftretenden Ströme wurde sowohl die Potentialanzeige als auch das Ergebnis verfälscht. Erst nachdem das digitale Steuerteil so verbessert worden war, daß alle Ein- und Ausgänge potentialfrei waren, arbeitete das Titrationssystem einwandfrei.

3. Auswertung digitaler Titrationskurven.

Digitale potentiometrische Titrationskurven lassen sich rechnerisch über Näherungsverfahren [23, 55] oder über exakte mathematische Verfahren [38, 56, 85] auswerten. Zur Auswertung der digitalen coulometrischen Titrationskurven sollen die Näherungsverfahren und das Granverfahren herangezogen werden. Neben der Kenntnis des maximalen Auswertfehlers für die einzelnen Verfahren dürfte der Einfluß des Aktivitätskoeffizienten, der Konzentrationsparameter und der Elektrodenfunktionen auf die verschiedenen Titrationstypen interessant sein.

Das GRANverfahren wurde bislang nur für volumetrische Säure-Base-Titrationskurven eingehend untersucht [56]. Die Näherungsverfahren, zu denen die Verfahren von KOLTHOFF-FURMAN [53] bzw. HAHN - WEILER [42], von HAHN [39, 40], von HAHN - FORTUIN [30, 40, 41] und die numerischen Versionen HAHN - FORTUIN [50, 52] gezählt werden, sind bislang auf maximale Fehlerabweichung nicht untersucht worden. Diese Verfahren ziehen lediglich die Meßpunkte in der Nähe des Äquivalenzpunktes in die Auswertung ein.

3. 1. 1. Näherungsverfahren.

Bevor auf die verschiedenen Näherungsverfahren eingegangen werden kann, soll zum besseren Verständnis der einzelnen Verfahren eine eindeutige Zuordnung der Symbole zu den Meßwerten getroffen werden. Ein Punkt einer Titrationskurve ist eindeutig festgelegt durch die Angabe der Reagenzzugabe v_R und der dazugehörigen Potentialdifferenz der Meßkette bzw. des zugehörigen pH-Wertes. Für die folgenden Auswertungsverfahren spielen die Potentialschritte zwischen den einzelnen Meßwerten eine Rolle. Die Indices dieser Potentialschritte Δ werden dabei wie folgt festgelegt:

Δ_o maximaler Potentialschritt

Δ_v Potentialschritt vor dem maximalen
Potentialschritt

Δ_n Potentialschritt nach dem maximalen
Potentialschritt

$\Delta_o, \Delta_1, \Delta_2 \dots$ nach fallender Größe geordnete
Potentialschritte.

Voraussetzung ist, daß zwischen den einzelnen Meßwerten jeweils gleiche Reagenzinkremente Δv_R zugesetzt werden. Das insgesamt zugesetzte Reagenz vor dem größten Potentialsprung wird mit $v_{\max}$ bezeichnet. Der Endpunkt der Titration muß folglich zwischen $v_{\max}$ und $v_{\max} + \Delta v_R$ liegen, d. h. allgemein formuliert gilt folgende Gleichung (1):

$$v_E = v_{\max} + \xi \cdot \Delta v_R \quad (1)$$

Die Zuordnung hat sowohl Gültigkeit für die Coulometrie wie auch für die Volumetrie. Bei der Coulometrie erfolgt die Reagenzdosierung bei konstantem Volumen elektrolytisch durch entsprechende Wahl der Elektrizitätsmenge. In der Volumetrie dagegen findet durch die Zugabe der Maßlösung eine dauernde Verdünnung der Ausgangslösung statt.

Die folgende Tabelle soll die Zuordnung der verschiedenen Meßwerte zu den einzelnen Δ -Werten verdeutlichen.

V [ml]	ΔE [mV]	$\Delta(\Delta E)$ [mV]
5,0	339	41
5,2	380	95
5,4	475	180
5,6	655	71
5,8	726	28
6,0	758	

Tabelle 1

$$v_{\max} = 5,4$$

$$\Delta v_R = 0,2$$

$$\Delta_o = 180$$

$$\Delta_v = 95 \quad \Delta_n = 71$$

$$\Delta_o = 180 \quad \Delta_1 = 95 \quad \Delta_2 = 71 \quad \Delta_3 = 41$$

Grundsätzlich ist es nicht gleichgültig, ob die zur Auswertung anstehenden Meßwerte unmittelbar in der Nähe des Äquivalenzpunktes (Innenteil der Titrationskurve) liegen oder ob sie aus dem Außenteil der Titrationskurve stammen. Deshalb sind bei einigen Verfahren Bedingungen angegeben, um Fehlinterpretationen zu vermeiden. Weiter sei darauf hingewiesen, daß alle Verfahren nur für den hypothetischen Fall begründbar sind, daß die Titrationskurven zum Wendepunkt (=Äquivalenzpunkt) symmetrisch sind. Wie

gezeigt wurde, weicht jede reale Titrationskurve (also auch die Titrationskurven starker Säuren und isovalente Fällungstitrationskurven) von dem idealisierten Typ ab, der Wendepunkt liegt vor dem Äquivalenzpunkt. Die Kurve ist folglich unsymmetrisch [71].

Das einfachste Verfahren geht auf KOLPHOFF-FURMAN [53] und HAHN-WEILER [42] zurück. Man nimmt als Näherung an, daß die maximale Potentialänderung (d. h. der Wendepunkt der Titrationskurve) mit dem Äquivalenzpunkt zusammenfällt. Der Wendepunkt ist mathematisch als Nullstelle der zweiten Ableitung gegeben. In einer weiteren Näherung geht man statt von der zweimal differenzierten Titrationskurve von den Differenzen der Potentialschritte aus und gelangt zu Gleichung (2):

$$v_E = v_{\max} + \Delta v_R \frac{\Delta_0 - \Delta_1}{(\Delta_0 - \Delta_1) + (\Delta_0 - \Delta_2)} \quad (2)$$

In der allgemeineren Schreibweise kann man $\mathcal{S}$ durch (3) ausdrücken.

$$\mathcal{S} = \frac{\Delta_0 - \Delta_1}{2\Delta_0 - \Delta_1 - \Delta_2} \quad (3)$$

Ebenfalls auf HAHN gehen drei weitere Berechnungsmöglichkeiten zurück (4, 5, 6) [39, 40]. Hierbei

müssen die in der Übersichtstabelle (Tab. 2) angegebenen Bedingungen erfüllt sein.

$$\vartheta = \frac{\Delta_2}{2 \Delta_1} \quad (4)$$

$$\vartheta = \frac{\Delta_2}{2 \Delta_1} - 0,35 \left(0,3 - \left[\frac{\Delta_2}{2 \Delta_1} \right] \right) \quad (5)$$

$$\vartheta = 1,58 \lg \frac{\Delta_2}{\Delta_3} \quad (6)$$

Verwendet man die Formel (1), so ist zu unterscheiden, ob Δ_1 vor oder nach Δ_o liegt. Ganz allgemein kann man schreiben (7) [23] :

$$v_E = v_{\max} + a \Delta v_R + b \vartheta \Delta v_R \quad (7)$$

$$a = \begin{cases} 0: \Delta_1 \text{ vor } \Delta_o ; \Delta_v > \Delta_n \\ 1: \Delta_1 \text{ nach } \Delta_o ; \Delta_v < \Delta_n \end{cases}$$

$$b = \begin{cases} +1: \Delta_1 \text{ vor } \Delta_o ; \Delta_v > \Delta_n \\ -1: \Delta_1 \text{ nach } \Delta_o ; \Delta_v < \Delta_n \end{cases}$$

Die bisher erwähnten HAHNSchen Verfahren beziehen in ihre Endpunktsbestimmung Δ_0 nicht mit ein. Sie lassen sich deshalb auch auf unsymmetrische Titrationskurven anwenden (z. B. heterovalente Fällungstitrations- und heterovalente Redoxstittationen). Zusätzlich sind dann nach HAHN die Potentialschritte mit den dem Titrationsast zugrundeliegenden Wertigkeiten der Reaktionspartner zu multiplizieren [39, 40] .

1928 wurde von HAHN, FROMMER und SCHULZE ein Verfahren veröffentlicht, das auf Näherungsrechnungen für fast symmetrische Titrationskurven starker Säuren mit starken Basen basiert [41] . Charakteristische Eingangsgrößen sind die Quotienten:

$$Q = \frac{\Delta_0}{\Delta_1} \quad (8)$$

$$q = \frac{\Delta_1}{\Delta_2} \quad (9)$$

Da ein expliziter Zusammenhang zwischen der gesuchten Größe ξ und den Quotienten q und Q nicht angegeben werden kann, wurde ein Nomogramm veröffentlicht. Im Jahre 1961 publizierte FORTUIN [30] ein Verfahren, das auf einer mathematischen Untersuchung des genäherten

Verlaufes von Titrationskurven beruht. Die Berechnungen basieren auf anders formulierten Gleichungen für die Titrationskurven starker Säuren bzw. Basen, die auf Arbeiten von CAVANGH [13] zurückgehen. Die Titrationskurven werden mit hyperbolischen trigonometrischen Funktionen beschrieben. Es werden auch hier die Quotienten

$$R_1 = \frac{\Delta_1}{\Delta_0} \quad (10)$$

$$R_2 = \frac{\Delta_2}{\Delta_1} \quad (11)$$

gebildet. Dies sind die reziproken Größen zu Q (8) und q (9). Der Wert für ξ wird dann aus einem Nomogramm [41, 30] (kommerziell erhältlich: Metrohm EA 955) entnommen, welches mit dem HAHN-Nomogramm praktisch identisch ist. Gemäß (7) wird der Endpunkt berechnet. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß einmal die relative Lage des Endpunktes zu den Meßpunkten und zum anderen wenigstens bis zu einem gewissen Grade die Unsymmetrie der Titrationskurve berücksichtigt wird. Für den Routinebetrieb sind diese Nomogrammverfahren zu aufwendig, zeitraubend und vor allem eine zusätzliche Fehlerquelle. Die kurvenschar der FORTUIN-HAEN-Nomogramme läßt sich durch Polynome bzw. verwandte Ausdrücke

approximieren. Für das FORTUIN-Nomogramm sind geeignete Gleichungen von WOLF (12, 13) [90], von KOBLEK-RIKTER [52] bzw. von KELLER-RIKTER (14) [50] angegeben worden.

$$\vartheta = 0,5 R_2 - 0,2 R_1^2 \quad (12)$$

$$\vartheta = [0,5 R_2 - 0,3 R_1^2 (1 - R_2)] (1 - R_1^{16}) \quad (13)$$

$$\vartheta = \frac{18 R_2 - 5 R_2^2 - 10 R_2 R_1^2 - 3}{20 - 20 R_2 R_1^2} \quad (14)$$

$$R_1 = \frac{\Delta_1}{\Delta_0} \quad (15)$$

$$R_2 = \frac{\Delta_2}{\Delta_1} \quad (16)$$

Die Volumenänderung bei volumetrischen Titrationen, die eine zusätzliche Unsymmetrie der Titrationskurve bedingt, wird im Nomogramm nicht berücksichtigt. Deshalb soll der Wert des Verdünnungsparameters $\varphi < 0,01$ sein.

Der Verdünnungsparameter berechnet sich zu

$$\psi = \frac{\Delta v R}{v_A + v_{\max}} \quad (17)$$

Soweit bestimmte Bedingungen nicht erfüllt sind, kann unter Umständen die Zusammenfassung von jeweils zwei Potentialschritten zum Ziel führen. In Tabelle 2 sind noch einmal alle Verfahren zusammen mit den Approximationsgleichungen für das FORTUIN-Nomogramm aufgeführt.

Autoren	Näherungsformeln für ξ	Hilfs- größen	Bedingungen
HAHN-WEILER [42] KOLTHOFF-FURMAN [53]	$\xi = \frac{\Delta_0 - \Delta_1}{2\Delta_0 - \Delta_2 - \Delta_1}$		
HAHN 1 [39]	$\xi = \xi_a$	$\xi_a = \frac{\Delta_2}{2\Delta_1}$	$\xi_a > \frac{\Delta_1}{\Delta_0} \quad \xi_a > 0,3$
HAHN 2 [39]	$\xi = \xi_a - 0,35(0,3 - \xi_a)$		$\xi_a > \frac{\Delta_1}{\Delta_0} \quad 0,3 > \xi_a > 0,15$
HAHN 3 [39]	$\xi = 1,58 \lg \frac{\Delta_2}{\Delta_3}$		
FORTUIN: WOLF 1 [90] WOLF 2 KELLER-RICHTER [50]	$\xi = 0,5R_2 - 0,2R_1^2$ $\xi = [0,5R_2 - 0,3R_1^2(1-R_2)](1-R_1^6)$ $\xi = \frac{18R_2 - 5R_2^2 - 10R_2R_1^2 - 3}{20 - 20R_2R_1^2}$	$R_1 = \frac{\Delta_1}{\Delta_0}$ $R_2 = \frac{\Delta_2}{\Delta_1}$	$\xi \geq 0,1^+)$

Tabelle 2

+) zusätzliche Bedingung:

$$(R_1 + 0,67 R_2 - 1,47) \leq 0$$

Hierdurch wird der ausgesparte Bereich im FORTUIN-Nomogramm ausgeschlossen.

3. 1. 1. 1. Fehlerbetrachtung.

Das Verfahren von KOLTHOFF-FURMAN bzw. HAHN-WEILER [42,53], die Verfahren von HAHN [39, 40] und das Nomogrammverfahren von FORTUIN sind von FORTUIN diskutiert worden [30]. Es werden die verschiedenen β -Werte mit den "wahren" β -Werten, die aus idealisierten Titrationskurven berechnet worden sind, verglichen. Diese Betrachtungsweise reicht aber nicht aus, um zu einer echten Fehleraussage für die verschiedenen Verfahren zu gelangen. Gerade für die auf dem FORTUIN-Nomogramm basierende Approximationsgleichung dürfte eine Fehlerangabe für verschiedene Titrationstypen - auch die bisher noch nicht einbezogenen schwachen Säuren - wichtig sein, um so die günstigste Approximationsgleichung auswählen zu können. Die kritischen Auswertfälle sind, sofern sie durch Bedingung für das angegebene Verfahren nicht ausgeschlossen werden, bei der Fehlerangabe mit zu berücksichtigen. Durch eine Grenzwertuntersuchung lassen sich leicht die Grenzfälle für die verschiedenen Auswertungsgleichungen zeigen.

3. 1. 1. 2. Grenzwertbetrachtung der Gleichungen.

Zur Vereinfachung sind alle Verfahren auf die Hilfsgrößen R_1 und R_2 zurückgeführt worden (Tab. 3).

HAHN-WEILER KOLTHOFF-FURMAN	$\xi = \frac{1 - R_1}{2 - R_1 (1 + R_2)}$
HAHN 1	$\xi = 0,5 R_2$
HAHN 2	$\xi = 0,675 R_2 - 0,105$
HAHN 3	$\xi = 1,58 \lg \frac{\Delta_2}{\Delta_3}$
WOLF 1	$\xi = 0,5 R_2 - 0,2 R_1^2$
WOLF 2	$\xi = [0,5 R_2 - 0,3 R_1^2 (1 - R_2)] (1 - R_1^{16})$
KELLER-RICHTER	$\xi = \frac{18 R_2 - 5 R_2^2 - 10 R_2 R_1^2 - 3}{20 - 20 R_2 R_1^2}$

R_1, R_2 siehe Tab. 2

Tabelle 3

ξ kann so als Funktion von R_1 und R_2 betrachtet werden.

$$\xi = f(R_1, R_2) \quad (18)$$

und entsprechend

$$v_E = f(\xi) \quad (19)$$

Aus Tabelle 3 läßt sich ferner erkennen, daß die Gleichungen für die Verfahren HAHN 1 und WOLF 1 fast übereinstimmen. Es muß nun überlegt werden, welche Größen R_1 bzw. R_2 unter Beachtung der vorher getroffenen Zuordnung bei Titrationskurven erreichen können.

Folgende Fälle sind denkbar:

$$\Delta_0 \gg \Delta_1, \quad \Delta_1 \sim \Delta_2, \quad R_1 \rightarrow 0, \quad R_2 \rightarrow 1$$

$$\Delta_0 \gg \Delta_1, \quad \Delta_1 = \Delta_2, \quad R_1 \rightarrow 0, \quad R_2 = 1$$

$$\Delta_0 \gg \Delta_1, \quad \Delta_1 = 2 \Delta_2, \quad R_1 \rightarrow 0, \quad R_2 = 0,5$$

$$\Delta_0 = 2 \Delta_1, \quad \Delta_1 = 2 \Delta_2, \quad R_1 = 0,5, \quad R_2 = 0,5$$

$$\Delta_0 = 2 \Delta_1, \quad \Delta_1 \ll \Delta_2, \quad R_1 = 0,5, \quad R_2 \rightarrow 1$$

$$\Delta_0 \sim \Delta_1, \quad \Delta_1 \gg \Delta_2, \quad R_1 \rightarrow 1, \quad R_2 \rightarrow 0$$

$$\Delta_0 \sim \Delta_1, \quad \Delta_1 = 2 \Delta_2, \quad R_1 \rightarrow 1, \quad R_2 = 0,5$$

Wird die Lage der Potentialdifferenzen ($\Delta_1 = \Delta_v$ oder $\Delta_1 = \Delta_n$) noch berücksichtigt, kommt man zu den folgenden tabellarisch aufgeführten Ergebnissen (Tab. 4)

Die von HAHN angegebenen Verfahren (2, 4, 5, 6) werden bei ihm ausführlich diskutiert [40] . Deshalb ist Verfahren HAHN 3, das für den Fall gilt, daß Δ_1 sehr verschieden von Δ_2 ist, nicht mit in die mathematische Betrachtung einbezogen worden. Es ist aber darauf zu achten, daß der Quotient $\frac{\Delta_2}{\Delta_3}$ nicht den Wert 1 überschreiten darf. Dies wird nicht erreicht, wenn die von HAHN [37] postulierte Gesetzmäßigkeit für isovalente Titrationskurven gilt, daß alle geradzahligen Δ ($\Delta_2, \Delta_4, \Delta_6$) auf einer Seite der Titrationskurve und alle ungeradzahligen Δ (Δ_3, Δ_5) auf der anderen Seite liegen. Da jede reale Titrationskurve eine Unsymmetrie zeigt, ist eventuell eine entsprechende Umdefinition der Größe Δ_2 bzw. Δ_3 erforderlich. Neben der Abhängigkeit $\mathfrak{g} = f(R_1, R_2)$ wurde auch der Endpunkt $V_e = f(\mathfrak{g})$ mit den zwei Möglichkeiten $-\Delta_v > \Delta_n$ und $\Delta_n > \Delta_v$ - angegeben. Für die Annahme, daß $R_1 \rightarrow 0, R_2 \rightarrow 1$ und $R_1 \rightarrow 0, R_2 = 1$, zeigt sich für die untersuchten Verfahren Einstimmigkeit, was zu erwarten ist. Kritisch wird es, wenn $R_1 \rightarrow 1$ und $R_2 \rightarrow 0$ oder $R_1 \rightarrow 1$ und $R_2 = \frac{1}{2}$. Dies kann bei digitaler Arbeitsweise, bei zu kleiner Schrittweite oder bei ungünstiger Wahl der Konzentrationen auftreten. Die Gleichung für den Endpunkt verdeutlicht dies, wenn die für die einzelnen Verfahren angegebenen Bedingungen nicht berücksichtigt werden. Für den Fall, daß $R_1 \rightarrow 0$ und $R_2 \rightarrow 1$ oder $R_2 = 1$ oder $R_2 = \frac{1}{2}$

werden bei den Verfahren nach HAHN-WEILER und KOLTHOFF gleiche Grenzwerte für S gefunden. Von HAHN wurde schon richtig bemerkt, daß diese verschiedenen denkbaren Fälle für eine Titrationskurve nicht zum gleichen Endpunkt führen können [40]. Da bei den Verfahren nach HAHN-WEILER bzw. KOLTHOFF-FURMAN und nach FORTUIN-WOLF 1 und -WOLF 2 keine Auswertungsbedingungen gegeben werden, kann dies zu erheblichen Abweichungen führen. Um zu einer Genauigkeitsaussage für die angegebenen Verfahren zu gelangen, kann die weitere Fehlerbetrachtung nur unter Einbeziehung der aufgeführten kritischen Fälle mit theoretisch berechneten Titrationskurven fortgeführt werden.

3. 1. 2. Fehlerrechnung mit gerechneten monovalenten Titrationskurven.

Die einzelnen theoretischen Titrationskurventypen standen als Rechenprozeduren zur Verfügung [17, 18, 19, 26]. Für die Rechnung von Säuren bzw. Basen und schwachen Säuren bzw. Basen gelten ohne Einschränkung die Basisgleichungen. Die mathematische Beschreibung von Fällungstitrationen ist nicht voll auf reale Titrationskurven übertragbar, da die Kinetik der Niederschlagsbildung unberücksichtigt bleibt.

Die aufgezeigten Grenzfälle für $\mathfrak{g} = f(R_1, R_2)$ lassen sich nur durch eine kontinuierliche Verschiebung der Vorlage oder Reagenzkonzentration über einen definierten Bereich simulieren. Für jeden Punkt läßt sich der Auswertfehler angeben. Über den Verlauf der Fehlerfunktion

$$F = f(\mathfrak{g}) = \frac{V_E - V_{\text{Theorie}}}{V_{\text{Theorie}}} \cdot 100 \quad (20)$$

kann vorausgesagt werden, daß die Funktion, wenn $R_1 \rightarrow 1$ und $R_2 \rightarrow 0$ also $\mathfrak{g}$ einem Grenzwert zustrebt, der größte Fehler auftreten muß. Es kann unter Umständen zu einer Unstetigkeit kommen, da die Lage von Δ_V und Δ_n bei der Auswertung mit berücksichtigt werden muß.

Die Berechnung der Fehlerkurve mit der Fehlerfunktion (20) erfolgt im Programm FEHLFOR. Über den Bereich von $2 \Delta_{VR}$ wird der Endpunkt in $\frac{\Delta_{VR}}{50}$ Schritten bei konstantem Vorlagevolumen und konstanter Reagenzkonzentration verschoben. Für jeden neuen Punkt wird die Titrationskurve neu berechnet, der maximale Potentialschritt gesucht und der Fehler in Abhängigkeit von der relativen Lage des Äquivalenzpunktes nach den Näherungsverfahren berechnet. In die Fehlersimulation, die sowohl für coulometrische als auch volumetrische Titrations durchgeföhrt wurde, sind alle mathematisch faßbaren Titrations-

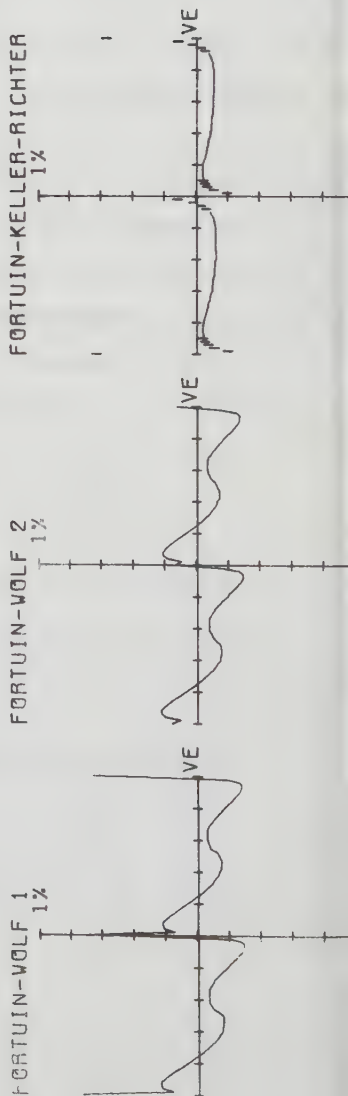
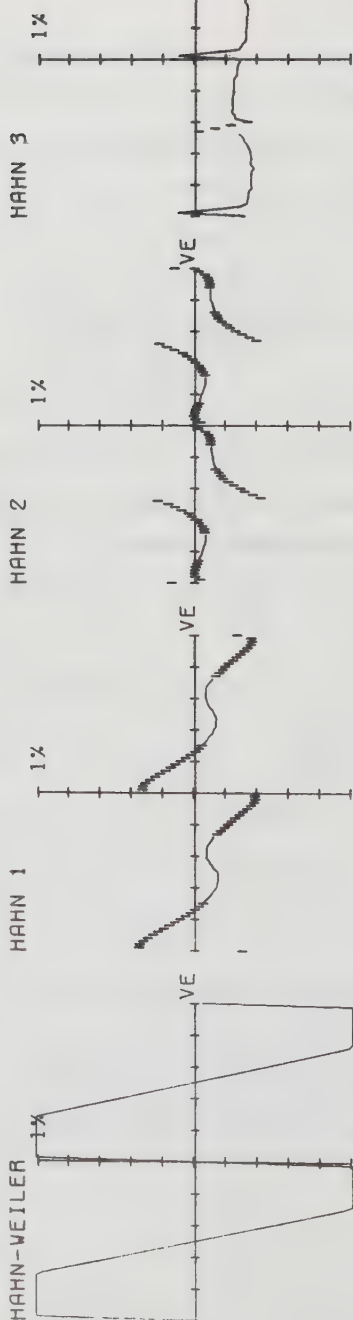
parameter mit einbezogen worden. Für ein Titrationsbeispiel sind jeweils die 7 Fehlerkurven in einem Fehlerdiagramm zusammengefaßt. Die folgenden Abbildungen (4 - 7) zeigen charakteristische Fehlerdiagramme für verschiedene Titrationsbeispiele. Punkte der Fehlerkurven, die nicht miteinander verbunden sind, liegen außerhalb der angegebenen Bedingungen. Aus dem Fehlerkurvenverlauf wird ersichtlich, daß die Schrittweite von $\frac{\Delta v R}{50}$ ausreicht, um die diskutierten Grenzfälle zu erfassen. Zusätzlich wird dies am Beispiel einer schwachen Säure aus den graphischen Darstellungen der Abbildungen 8 und 9 deutlich, bei denen an Stelle der prozentualen Fehlerabweichung die Abhängigkeit zwischen den β -, R_1 -, R_2 -, $\frac{\Delta_2}{\Delta_3}$ - und den Potentialschrittwerten gezeigt wird.

FEHLERDIAGRAMME DER NAEHRUNGSVEFAHREN (VOLUMETRIE) TYP: SCHWACHE SAEURE

PK= 4
CA= 0.0190000000 BIS 0.0210000000
DVR=1/ 20 VE ELEKTRODENFEHLER F= 0%

VA= 25.00

Abb. 4



PK= 6

CA= 0.019000000

DVR=1/ 20 VE

BIS 0.021000000

ELEKTRODENFEHLER F= 0%

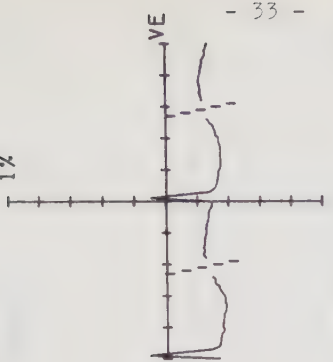
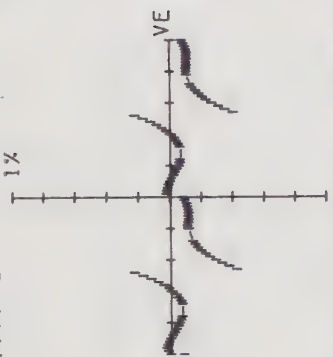
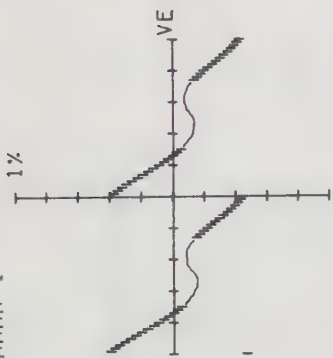
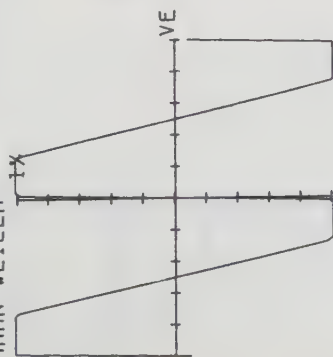
VA= 25.00

HAHN-VEILER

HAHN 1

HAHN 2

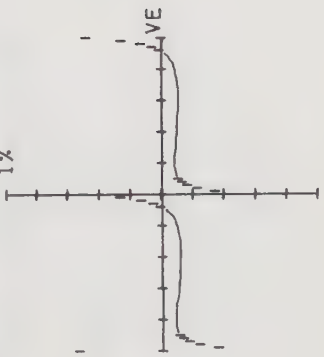
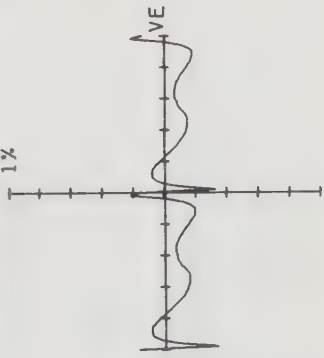
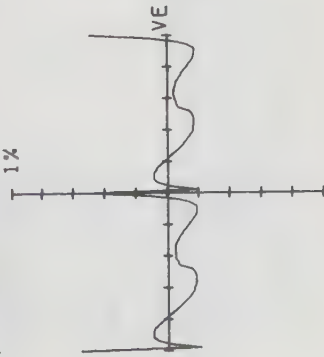
HAHN 3



FORTUIN-VOLF 1

FORTUIN-VOLF 2

FORTUIN-KELLER-RICHTER



FEHLERDIAGRAMME DER NAEHRUNGSVEFAHREN
TYP: SCHWACHE SAEURE

(COULOMETRIE)

PK= 4

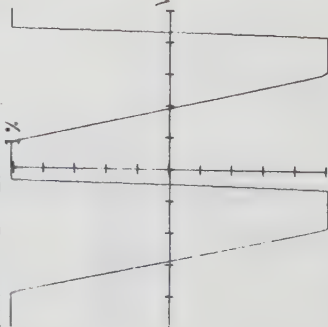
CA= 0.000474091

DVR=1/ 20 VE

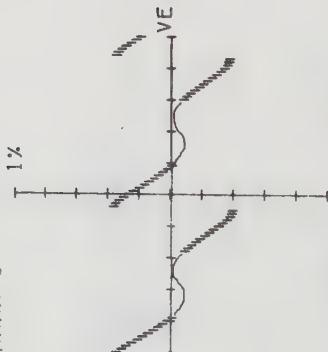
BIS 0.000525909
ELEKTRODENFEHLER F= 0%

VA= 40.00

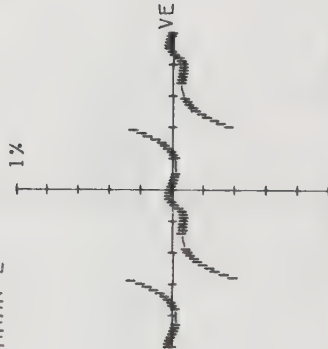
HAHN-WEILER



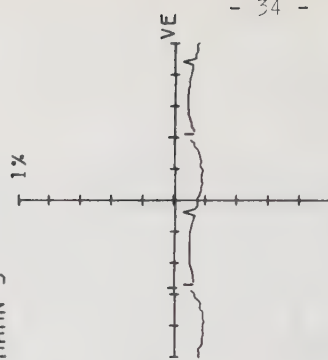
HAHN 1



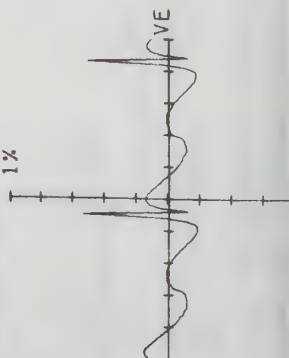
HAHN 2



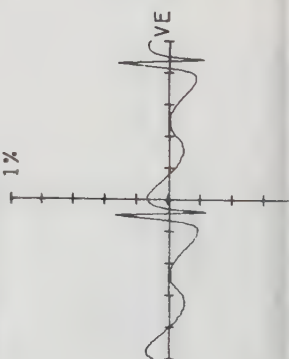
HAHN 3



FÖRTUIN-WÖLF 1



FÖRTUIN-WÖLF 2



FÖRTUIN-KELLER-RICHTER

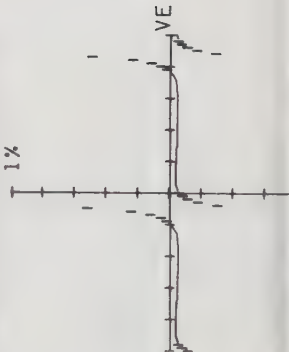


Abb. 6

(COULOMETRIE)

FEHLERDIAGRAMME DER NAEHRUNGSVEFAHREN
TYP. SCHWACHE SAEURE

PK= 6
CA= 0.000474091
DVR=1/ 20 VE

BIS 0.000525909
ELEKTRODENFEHLER F= 0%

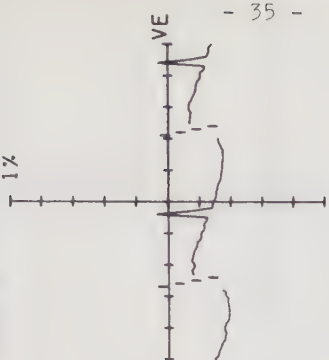
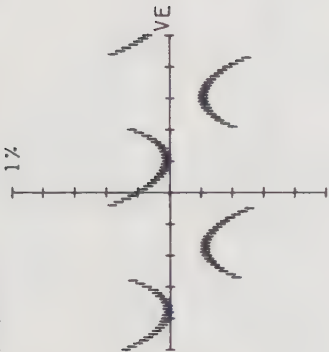
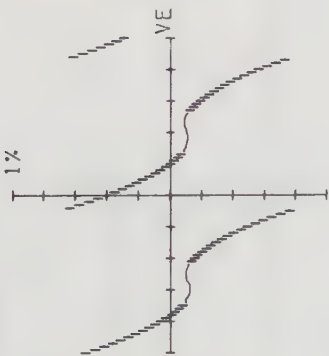
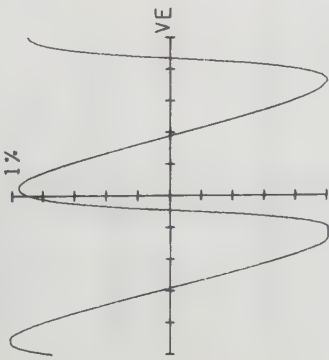
VA= 40.00

HAHN-VEILER

HAHN 1

HAHN 2

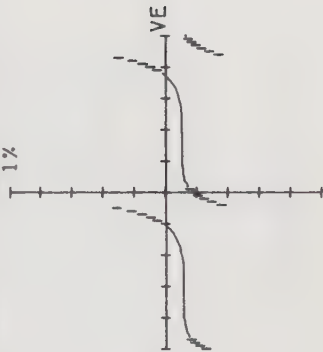
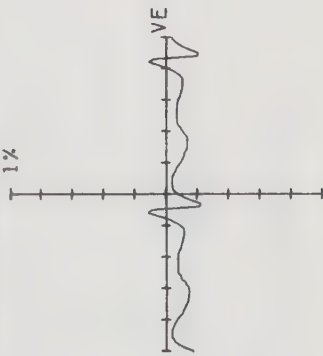
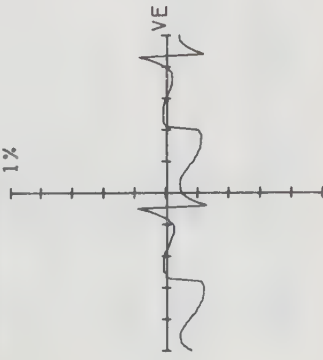
HAHN 3



FORTUIN-WOLF 1

FORTUIN-WOLF 2

FORTUIN-KELLER-RICHTER



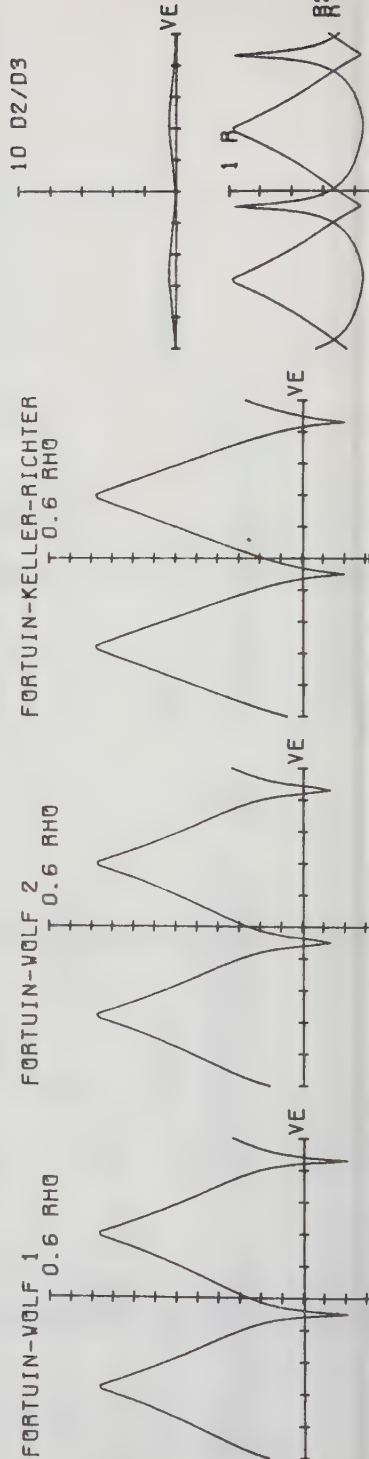
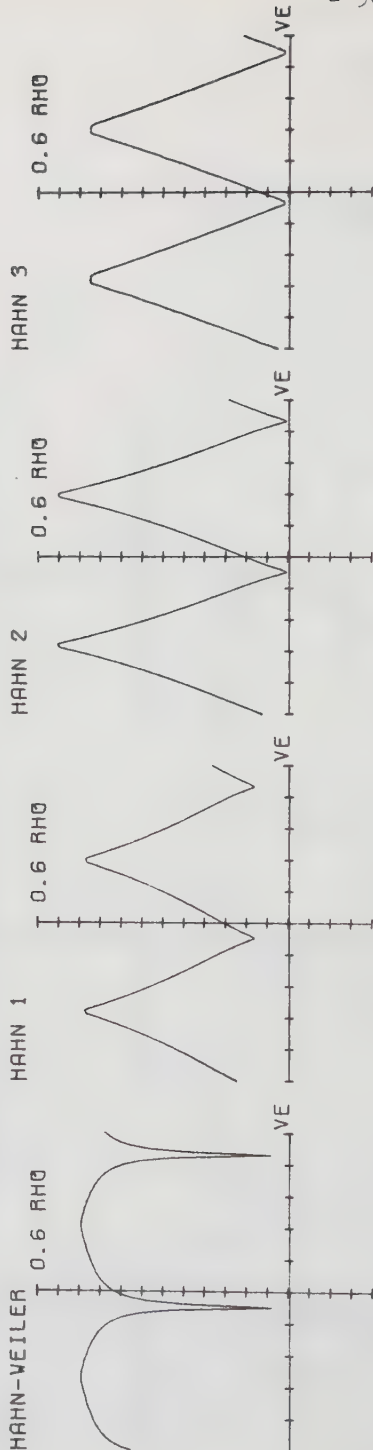
RH0-, R1-, R2- UND D2/D3- DIAGRAMME
TYP: SCHWACHE SAEURE

(COULOMETRIE)

PK= 4
CA= 0.000474091 BIS 0.000525909
DVR=1/ 20 VE ELEKTRODENFEHLER F= 0%

VA= 40.00

Abb. 8

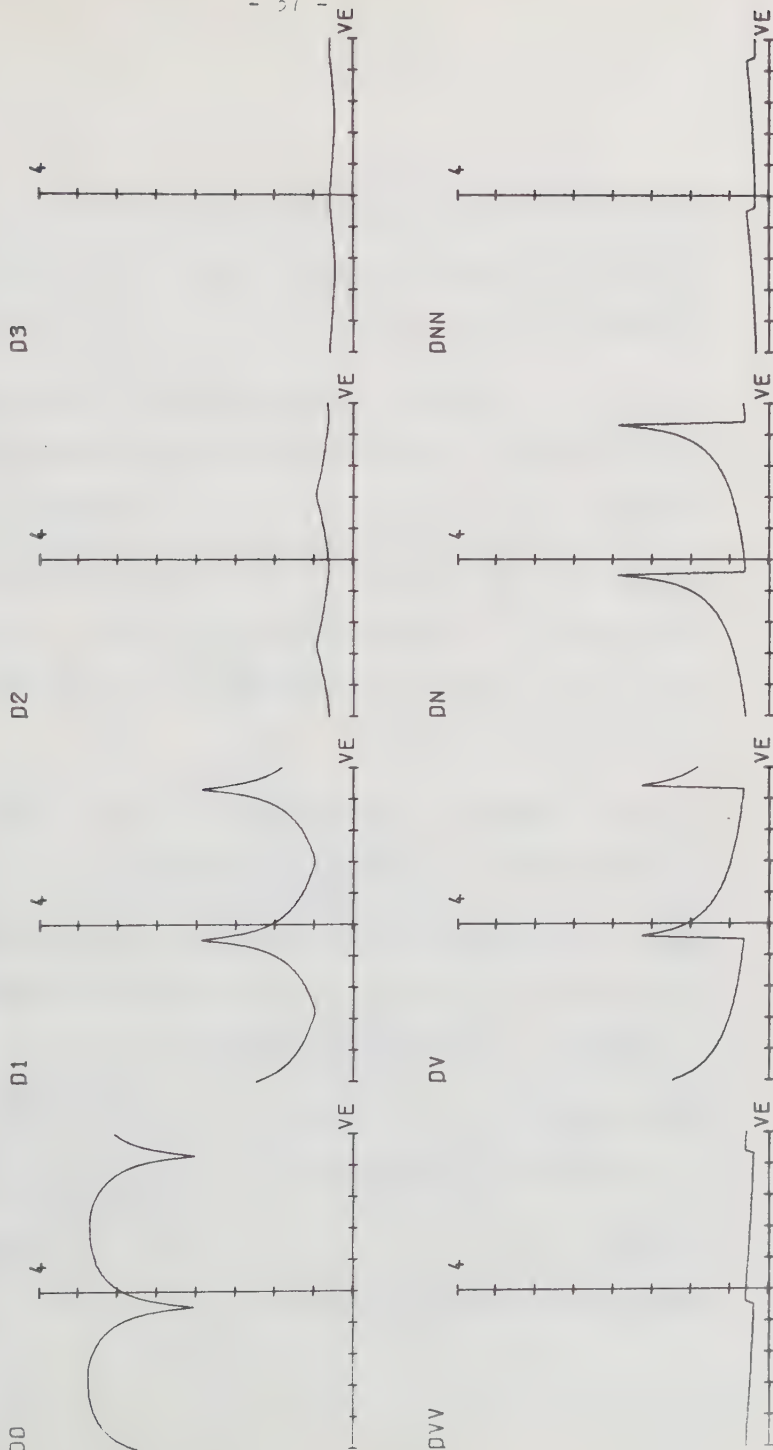


TYP. SCHWACHE SAEURE

PK= 4
 CA= 0.000474091 BIS 0.000525909
 DVR=1/ 20 VE ELEKTRODENFEHLER F= 0%

VA= 40.00

- 37 -



Mit der Angabe des maximalen und minimalen Auswertfehlers und des Verlaufs der Fehlerkurven lassen sich leicht die optimalsten Verfahren ermitteln. Dabei ist die Größe des Gültigkeitsbereiches der Fehlerkurve zu berücksichtigen.

Die HAHNschen Interpolationsverfahren HAHN 1, HAHN 2 und HAHN 3 erzielen trotz des einfachen mathematischen Zusammenhanges eine recht gute Genauigkeit. Der Wechsel der Krümmung der Fehlerkurven innerhalb eines Stetigkeitsbereiches läßt eine zusätzliche Aussage über die Güte der Interpolations- und Approximationsgleichungen zu. Durch scharfe Auswertungskriterien hat HAHN die ungünstigen Kurvenbereiche eliminiert.

Die bisher bekannten Approximationsgleichungen für das FORTUIN-Nomogramm sind in Tabelle 5 zusammengefaßt und führen zu unterschiedlichen Fehlerkurven (Abb. 10). Auf Grund seines Fehlerkurvenverlaufes, seiner Fehlergrenzen und der Auswertbedingungen muß das Verfahren von KOBLER-RICHTER bzw. KELLER-RICHTER als die bisher optimale Approximationsgleichung angesehen werden. Da der Fehlerkurvenverlauf sich erst in der Nähe der Unstetigkeitsstellen ändert und dieser Bereich durch die Auswertbedingungen ausgeschlossen wird, muß auch die KELLER-RICHTERSche Approximationsgleichung als das beste Näherungsverfahren bezeichnet werden.

Autoren	Näherungsformeln für ξ	Bedingungen
WOLF 1 [90] WOLF 2	$\xi = 0.5 R_2 - 0.2 R_1^2$ $\xi = [0.5 R_2 - 0.3 R_1^2 (1 - R_2)] [1 - R_1^{16}]$	
KOBLE-RICTER [52] KO 1 KO 2 KO 3 KO 4	$\xi = \frac{R_2 \cdot R_2 R_1^2 - R_1^2}{2}$ $\xi = \frac{R_2 \cdot \sqrt{1 - R_1^2} - 1}{2 \sqrt{1 - R_1^2}}$ $\xi = \frac{R_2 - R_1^3}{2 - 2 R_1^3}$ $\xi = \frac{12 R_2 - R_2^2 - 10 R_2 R_1^2 - 1}{20 - 20 R_2 R_1^2}$	
KOBLE-RICTER KELLER-RICTER [50]	$\xi = \frac{18 R_2 - 5 R_2^2 - 10 R_2 R_1^2 - 3}{20 - 20 R_2 R_1^2}$	$\xi \geq 0.1$ *)

R_1, R_2 siehe Tabelle 2

*) siehe Fußnote S. 23

Tabelle 5

FEHLERDIAGRAMME DER NAEHRUNGSVEFAHREN (COULOMETRIE)
 TYP: SCHWACHE SAEURE

PK= 4
 CA= 0.000474091 BIS 0.000525909
 DVA=1/ 20 VE ELEKTRODENFEHLER F= 0%

VA= 40.00

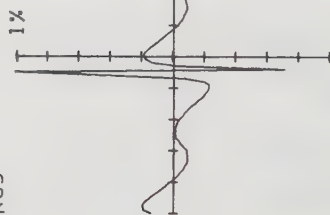
K01



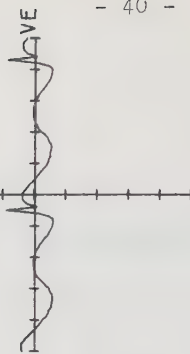
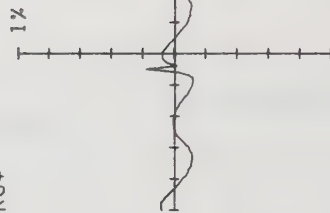
K02



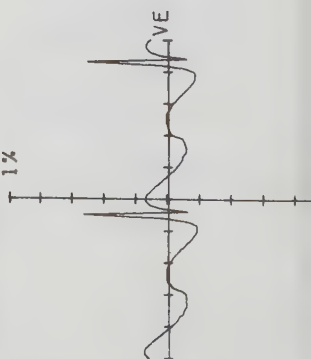
K03



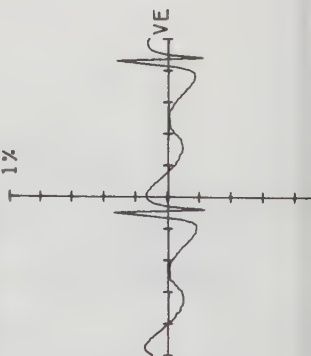
K04



FORTUIN-WOLF 1
 1%



FORTUIN-WOLF 2
 1%



FORTUIN-KELLER-RICHTER
 1%

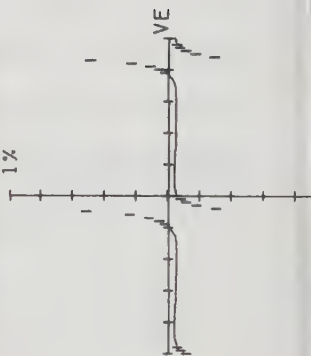


Abb. 10

Neben dem Einfluß des Aktivitätskoeffizienten, der Elektrodenfunktionen und der Konzentrationsparameter werden digitale Titrationsen ebenso auch von Titrationsgeschwindigkeitparametern beeinflusst. Zu den Titrationsgeschwindigkeitparametern ist die Schrittweite der diskreten Reagenzzugabe bzw. -erzeugung und die anschließende Elektrodeneinstellzeit zu zählen.

3. 1. 2. 1. Titrationsschrittweite.

Um die Titrationsschrittweite Δv_R besser vergleichen zu können, wurde sie auf Verbrauch an Reagenz bis zum Endpunkt bezogen. Da zur Auswertung einer Titrationskurve der maximale Potentialschritt erkannt werden muß, darf die Schrittweite nicht zu klein gewählt werden. Bei größerer Schrittweite ist darauf zu achten, daß eine Potentialschrittzusammenfassung noch möglich ist und gute Ergebnisse liefert.

Die Fehlersimulationen haben gezeigt, daß eine Auswertung mit einer Schrittweite $\Delta v_R = \frac{1}{20} v_E$ zu sehr guten Ergebnissen führt. Eine Vergrößerung der Schrittweite erhöht, eine Verkleinerung verringert den Auswertfehler (Abb. 11 und 12).

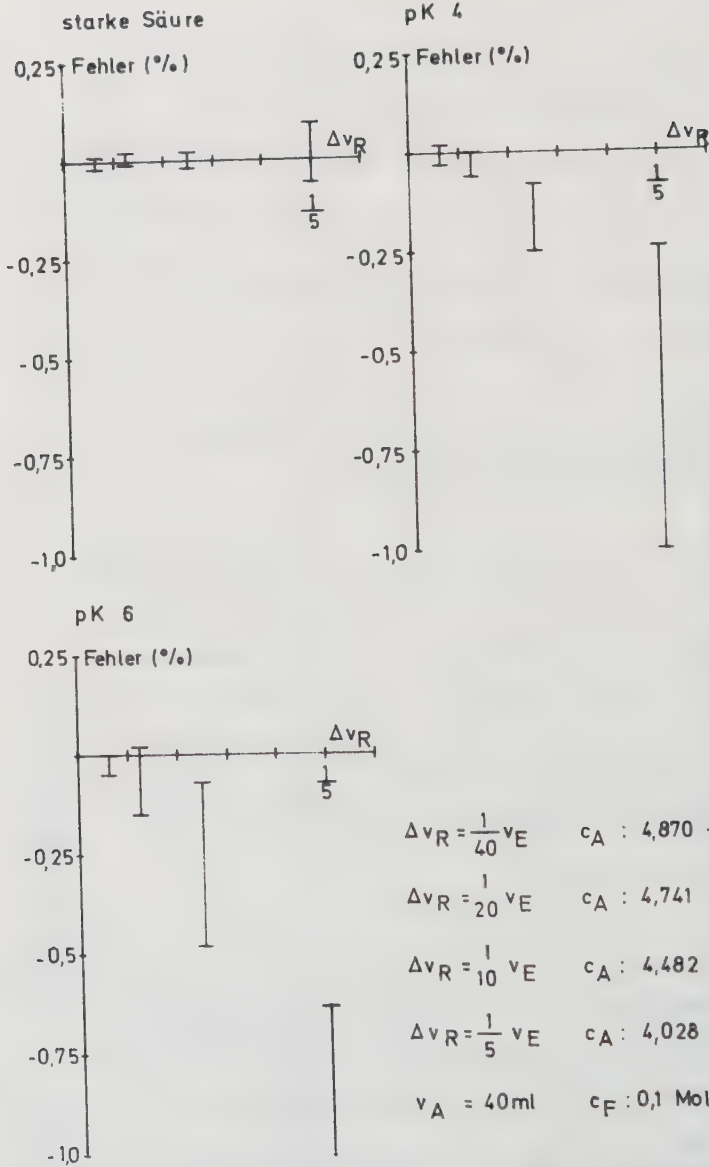


Abb. 11: Fehler in Abhängigkeit von der Titrationsschrittweite Δv_R für coulometrische Säuretitrationen bei Auswertung nach FORTUIN-KELLER-RICHTER

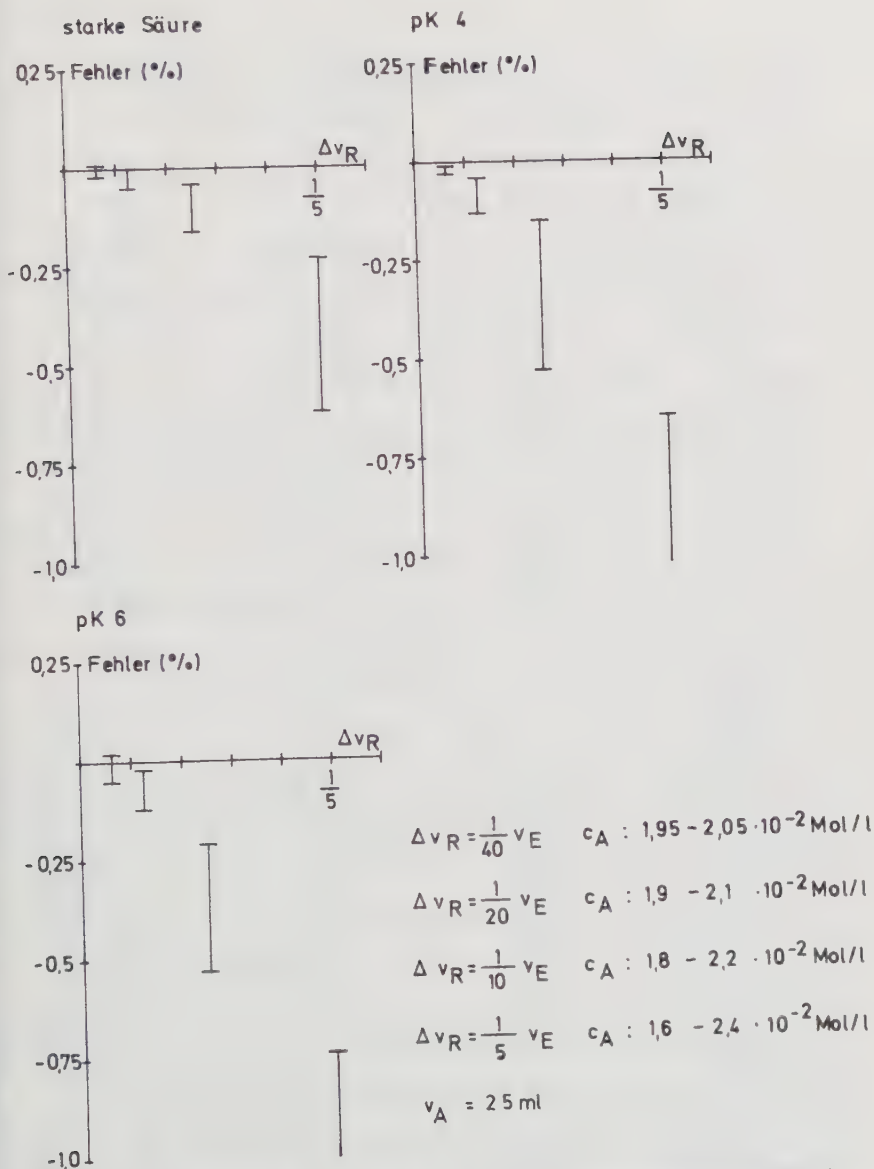


Abb. 12 : Fehler in Abhängigkeit von der Titrationsschrittweite Δv_R für volumetrische Säuretitrationen bei Auswertung nach -FORTUIN-KELLER-RICHTER

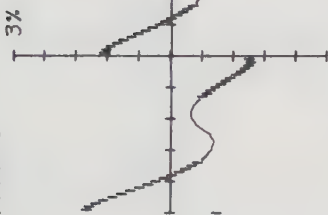
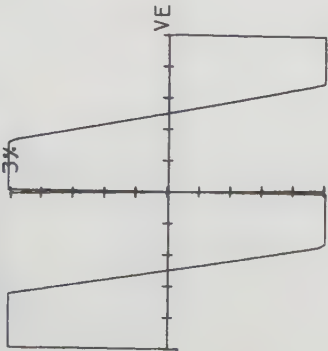
Bei volumetrischen Titrationen kann ein zusätzlicher Fehler durch falsche Wahl der Volumeninkremente zum Vorlagevolumen auftreten. Dies wird aus dem Vergleich der Fehlerdiagramme für volumetrische (Abb. 13 - 15) und coulometrische Säuretitrationen (Abb. 16 - 18) deutlich. Dieser Fehler kann vernachlässigt werden, wenn die Bedingung für den Verdünnungsparameter (17) berücksichtigt wird. Ferner zeigen diese Ergebnisse, daß die von HAHN vorgenommene Einteilung hinsichtlich der Lage der Potentialschritte bei verschiedener Schrittweite korrigiert werden muß [39]. Bei großer Schrittweite läßt er nur die Verfahren HAHN 1 und HAHN 3 (4, 6) und bei extrem kleinen Schrittweiten nur das Verfahren HAHN-WEILER (2) zu. Für die dazwischen liegenden Schrittweiten läßt er über das Nomogramm auswerten. Daß die Bestimmung des Endpunktes bei extrem kleinen Schrittweiten aus dem Nullwert der zweiten Differenz gute Ergebnisse liefern muß, ist einsichtig. Das Fehlerdiagramm (Abb. 19) mit der Schrittweite $\Delta v_R = \frac{1}{80} v_E$ zeigt aber auch, daß die maximale Abweichung des Fehlerkurvenverlaufes für die Verfahren HAHN 1, 2 und 3 ohne Berücksichtigung der Auswertbedingung sich verringert und nicht die Fehlergrenzen für das Verfahren KOLTHOFF-FURMAN bzw. HAHN-WEILER überschreitet. Bei größeren Schrittweiten werden mit der KELLER-RICHTERschen Approximationsgleichung für das FORTUIN-Nomogramm trotz der nicht erfüllten Bedingung für den Verdünnungsparameter noch bessere Auswertergebnisse erzielt als mit den Verfahren HAHN 1 und 3 (Abb. 13, 16).

CA= 0.016000000 BIS 0.024000000
DVR=1/ 5 VE ELEKTRODENFEHLER F= 0%

VA= 25.00

HAHN-WEILER

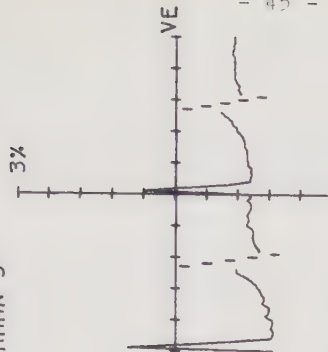
HAHN 1



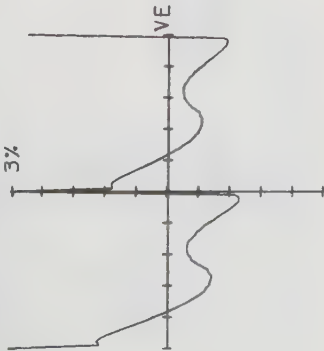
HAHN 2



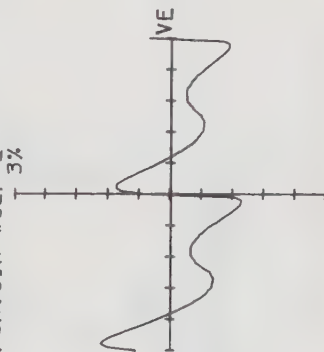
HAHN 3



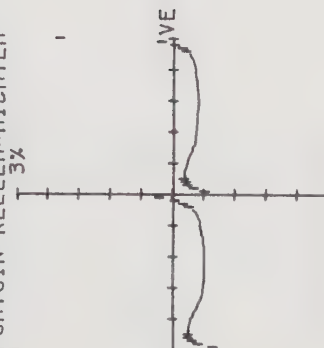
FORTUIN-VOLF 1



FORTUIN-VOLF 2



FORTUIN-KELLER-RICHTER



FEHLERDIAGRAMME DER NAEHRUNGSVEFAHREN TYP. STARKE SAEURE

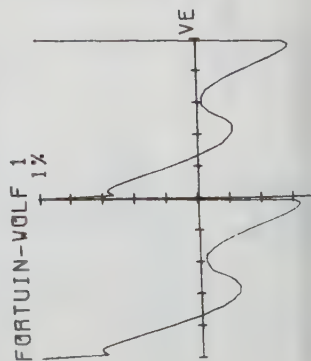
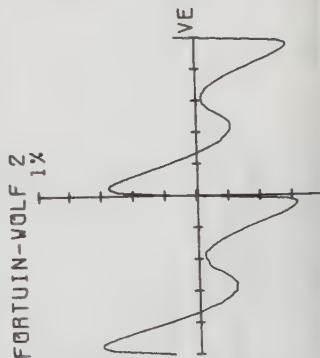
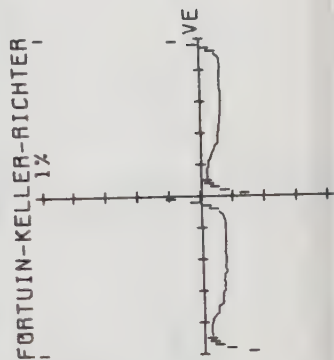
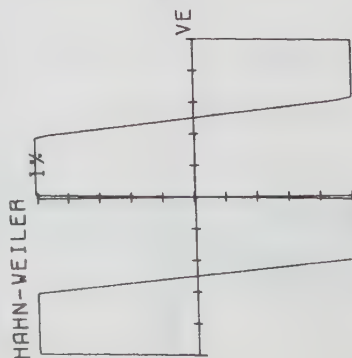
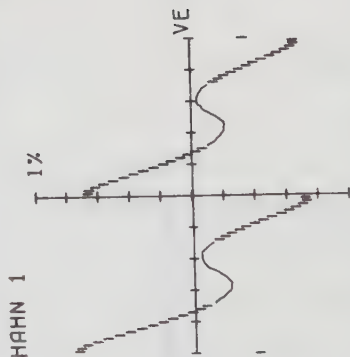
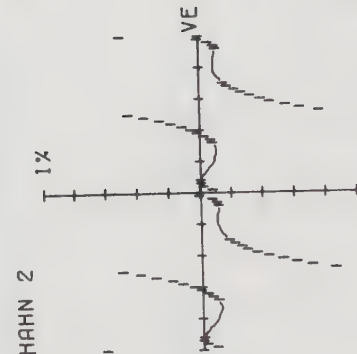
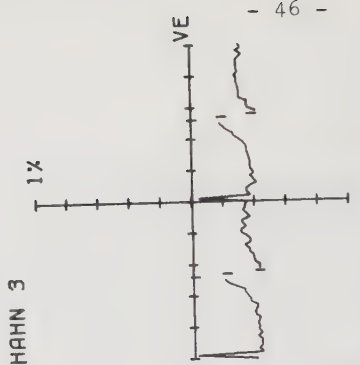
(VOLUMETRIE)

BIS 0.022000000
ELEKTRODENFEHLER F= 0%

VA= 25.00

CA= 0.018000000
DVR=1/ 10 VE

Abb. 14

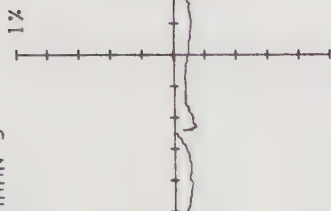


CA= 0.019000000
DVR=1/ 20 VE

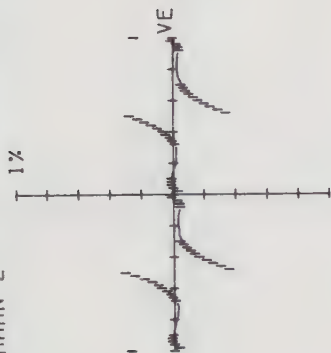
BIS 0.021000000
ELEKTRODENFEHLER F= 0%

VA= 25.00

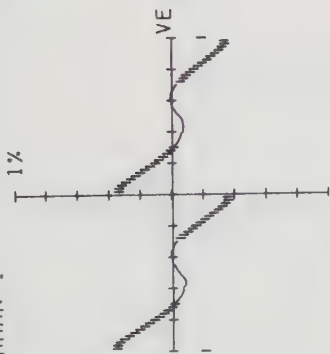
HAHN 3



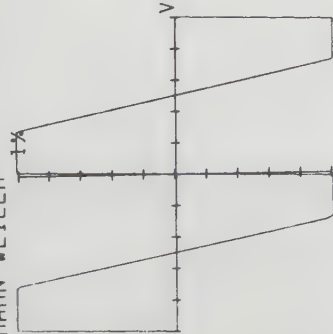
HAHN 2



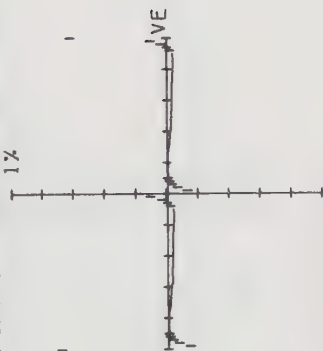
HAHN 1



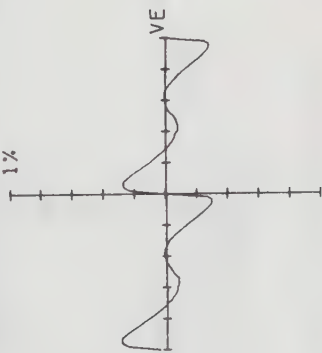
HAHN-WEILER



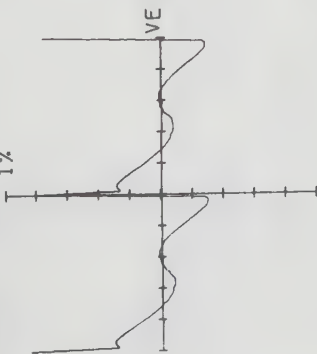
FORTUIN-KELLER-RICHTER



FORTUIN-VOLF 2



FORTUIN-VOLF 1



(COULOMETRIE)

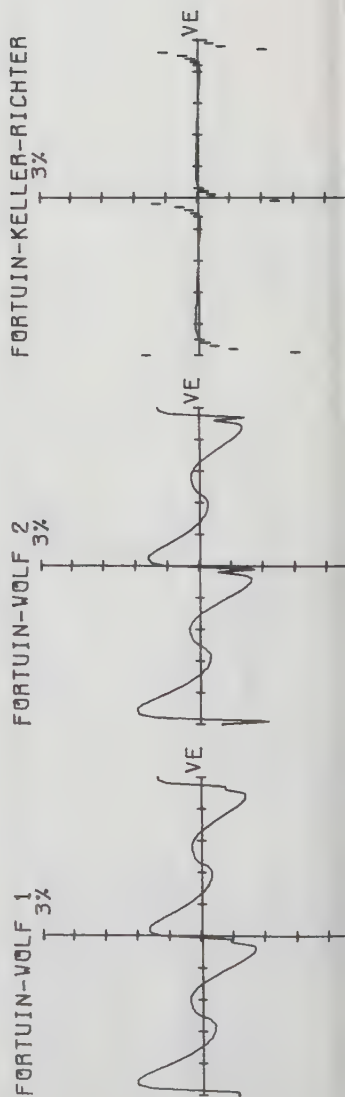
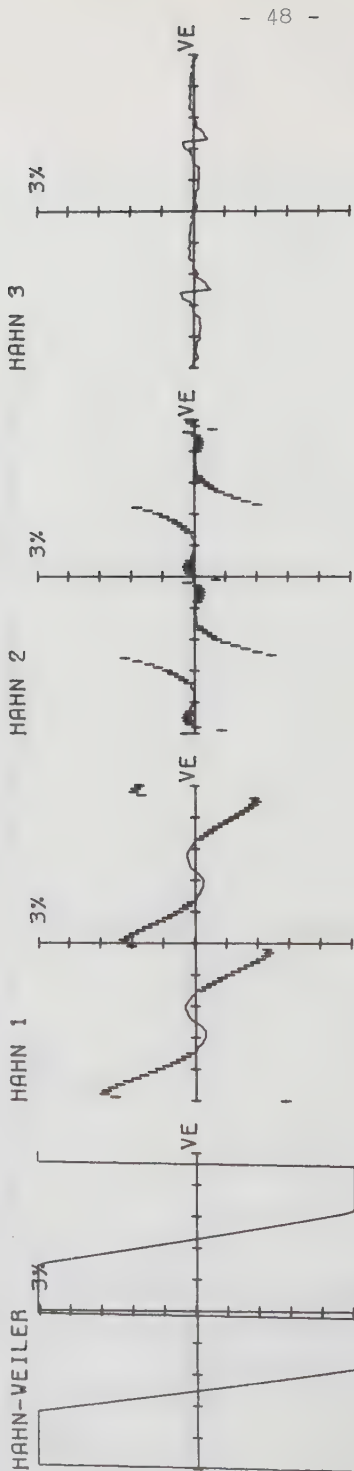
FEHLERDIAGRAMME DER NAEHRUNGSVEFAHREN
TYP. STARKE SAEURE

CA= 0.000396366
DVA=1/ 5 VE

BIS 0.000603634
ELEKTRODENFEHLER F= 0%

VA= 40.00

Abb. 16



CA= 0.000448183
DVR=1/ 10 VE

BIS 0.000551817
ELEKTRODENFEHLER F= 0%

VA= 40.00

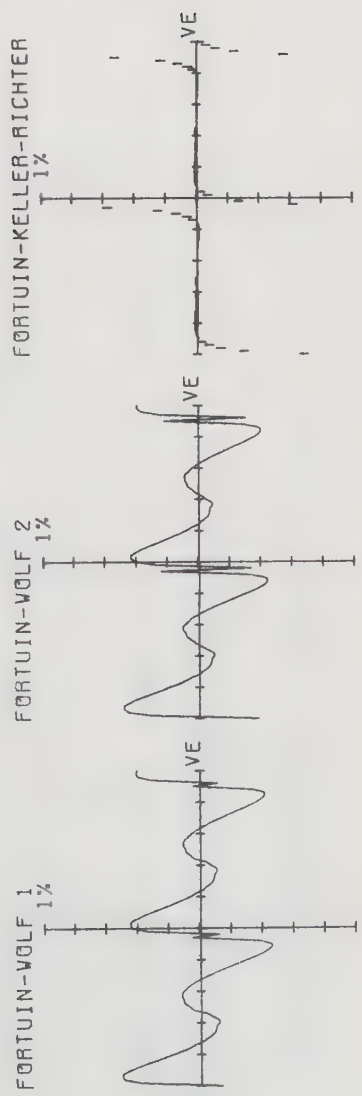
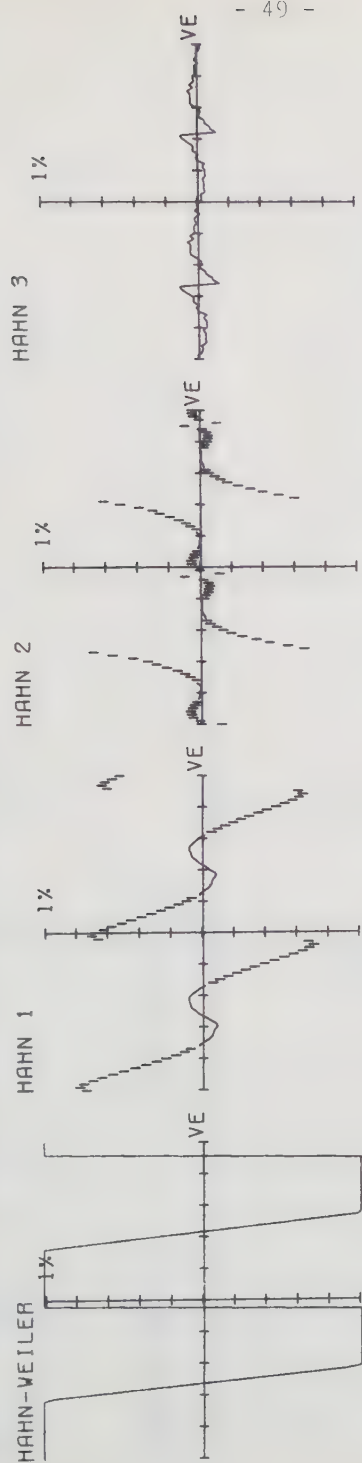


Abb. 17

FEHLERDIAGRAMME DER NAEHRUNGSVEFAHREN (COULOMETRIE) TYP. STARKE SAEURE

CA= 0.000474091
 DVA=1/ 20 VE

BIS 0.000525909
 ELEKTRODENFEHLER F= 0%

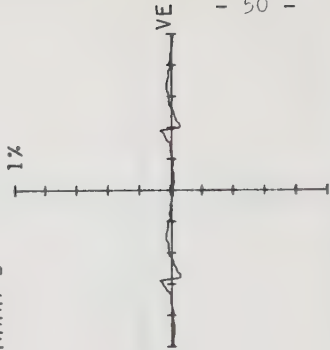
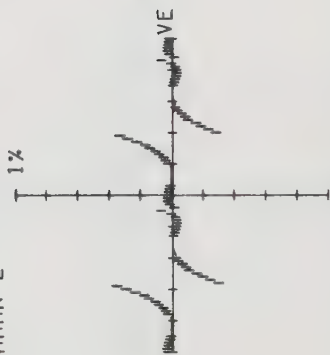
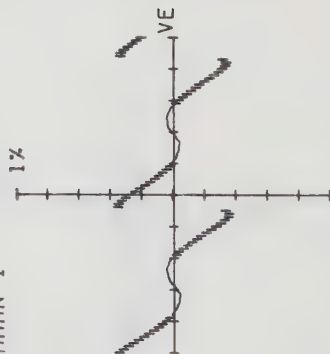
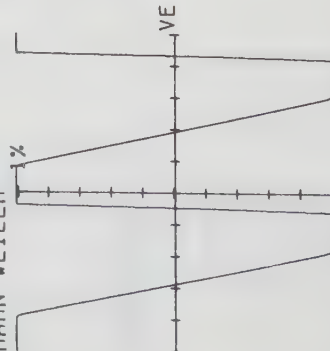
VA= 40.00

HAHN-WEILER

HAHN 1

HAHN 2

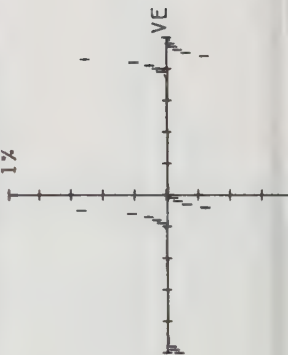
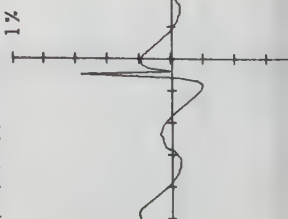
HAHN 3



FORTUIN-WOLF 1

FORTUIN-WOLF 2

FORTUIN-KELLER-RICHTER



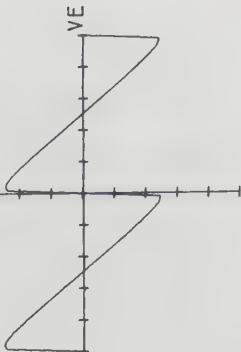
CA= 0.019750000
DVR=1/ 80 VE

BIS 0.020250000
ELEKTRODENFEHLER F= 0%

VA= 25.00

HAHN-WEILER

1%



HAHN 1

1%



HAHN 2

1%



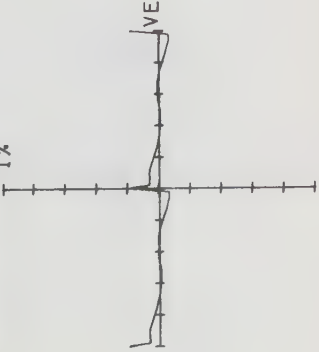
HAHN 3

1%



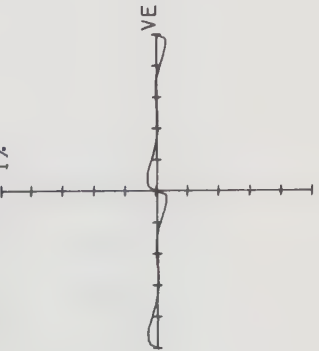
FORTUIN-VOLF 1

1%



FORTUIN-VOLF 2

1%



FORTUIN-KELLER-RICHTER

1%



3. 1. 2. 2. kinetisch bedingte Potentialübernahmefehler.

Neben der Schrittweitenwahl wird die Titrationsgeschwindigkeit mit von der richtigen Potentialübernahme bestimmt. Der Verlauf der Einstellung des Potentials während der Wartezeit, die von der Elektrode und dem Meßsystem bestimmt wird, ist mit einer e-Funktion beschrieben worden [21]. Da zur Auswertung 4 bzw. 3 Meßpunkte aus dem kritischsten Bereich der Titrationskurve herangezogen werden, ist ein Meßfehler zu vermeiden, der durch zu kurze Wartezeit bedingt sein kann und durch die auftretende Potentialverschiebung zu einem positiven Auswertfehler führen würde. Dieser Fehler läßt sich leicht an gerechneten Titrationskurven durch schrittweise Verschiebung eines prozentualen Fehleranteils in der Potentialschrittkurve simulieren. Der prozentuale Fehleranteil berechnet sich aus dem Wert für die Potentialschritte und dem abgezogenen Wert des prozentualen Fehleranteils für den vorausgegangenen Potentialschritt. Die Größenordnung der auftretenden Meßfehler dürfte im Bereich von 1 - 2 % liegen. Bei den Fehlersimulationen wurde der Titrationssystemfehler mit 2 % und 5 % angenommen. Aus den folgenden ausgewählten Fehlerdiagrammen (Abb. 20, 21) wird der relativ große Einfluß eines solchen systematischen Meßfehlers auf das Ergebnis der Endpunktsbestimmung deutlich.

PK= 4
CA= 0.000474091
DVR=1/ 20 VE

BIS 0.000525909
ELEKTRODENFEHLER F= 2%

VA= 40.00

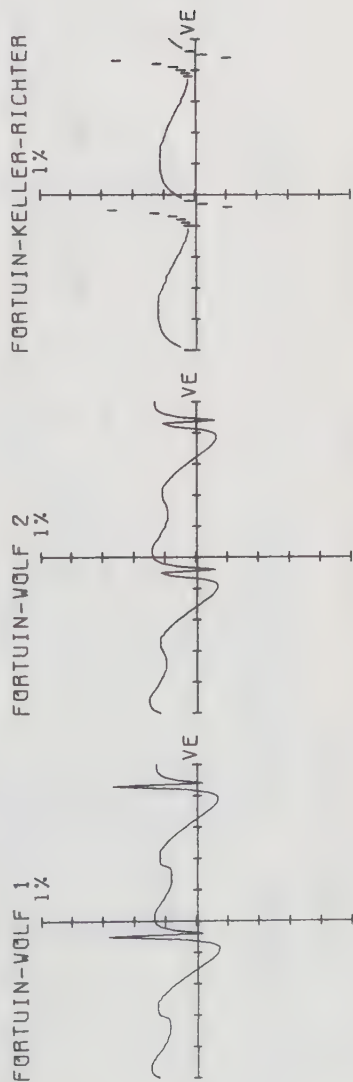
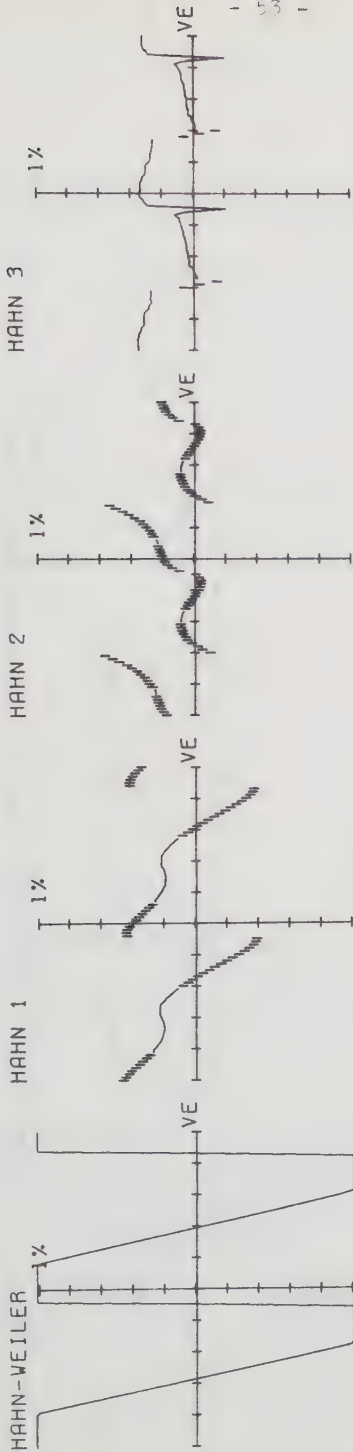


Abb. 20

FEHLERDIAGRAMME DER NAEHRUNGSVEFAHREN TYP: SCHWACHE SAEURE

(COULOMETRIE)

PK= 4
CA= 0.000474091
DVR=1/ 20 VE

BIS 0.000525909
ELEKTRODENFEHLER F= 5%

VA= 40.00

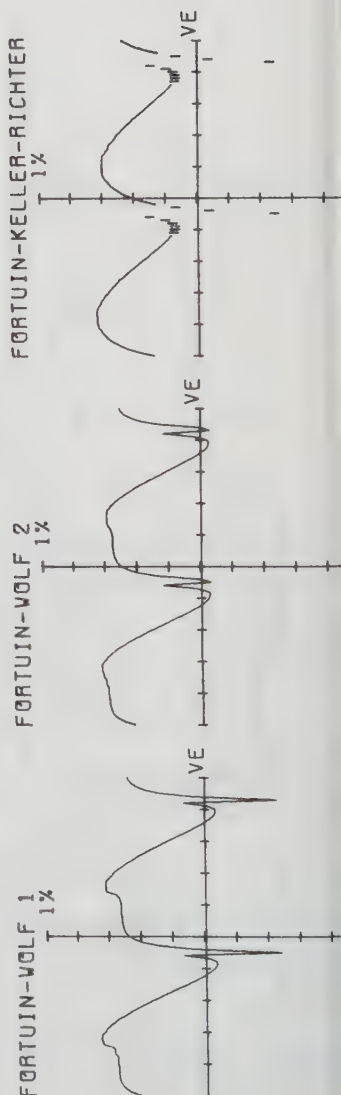
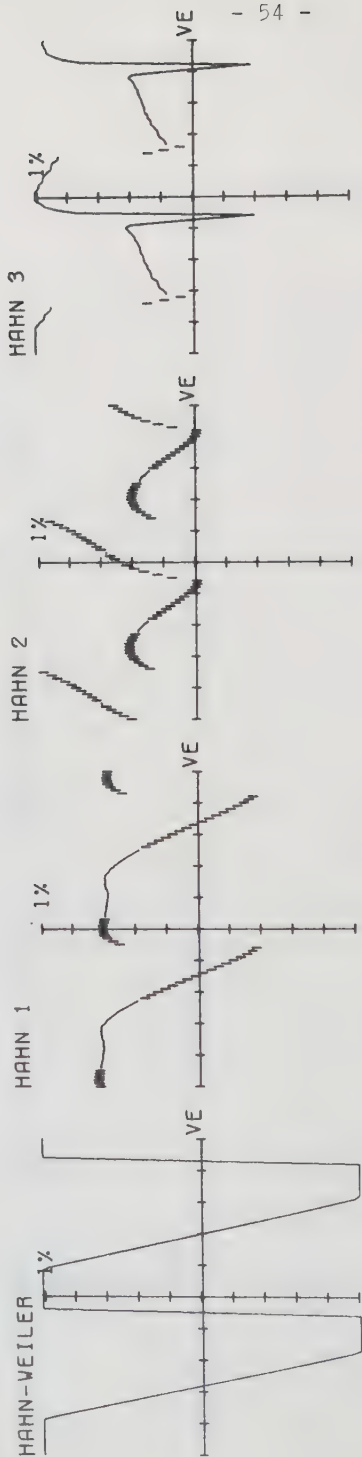


Abb.21

Die graphische Darstellung des Auswertmeßfehlers am Beispiel verschiedener Säuretitrationen zeigt, daß sowohl für volumetrische als auch coulometrische Titrationen mit zunehmenden pK-Werten und Verringerung der Vorlagekonzentration die Auswertfehler kleiner werden (Abb. 22, 23). Dies läßt sich leicht aus dem Verlauf der Titrationskurve erklären.

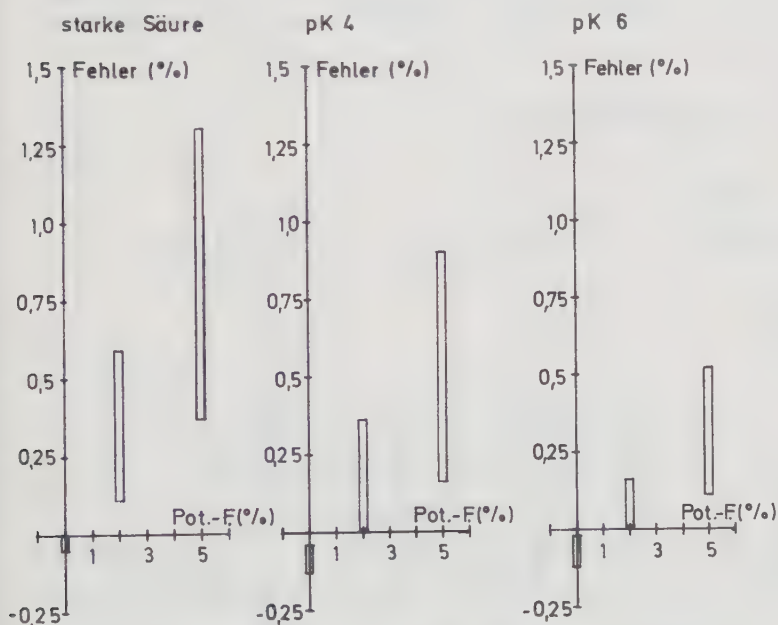


Abb. 22: Auswertfehler in Abhängigkeit vom kinetisch bedingten Potentialübernahmefehler für volumetrische Säuretitrationen bei Auswertung nach FORTUIN-KELLER-RIECHTER

$$\Delta v_R = \frac{1}{20} v_E, \quad v_A = 25 \text{ ml}, \quad c_A = 1,9 - 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

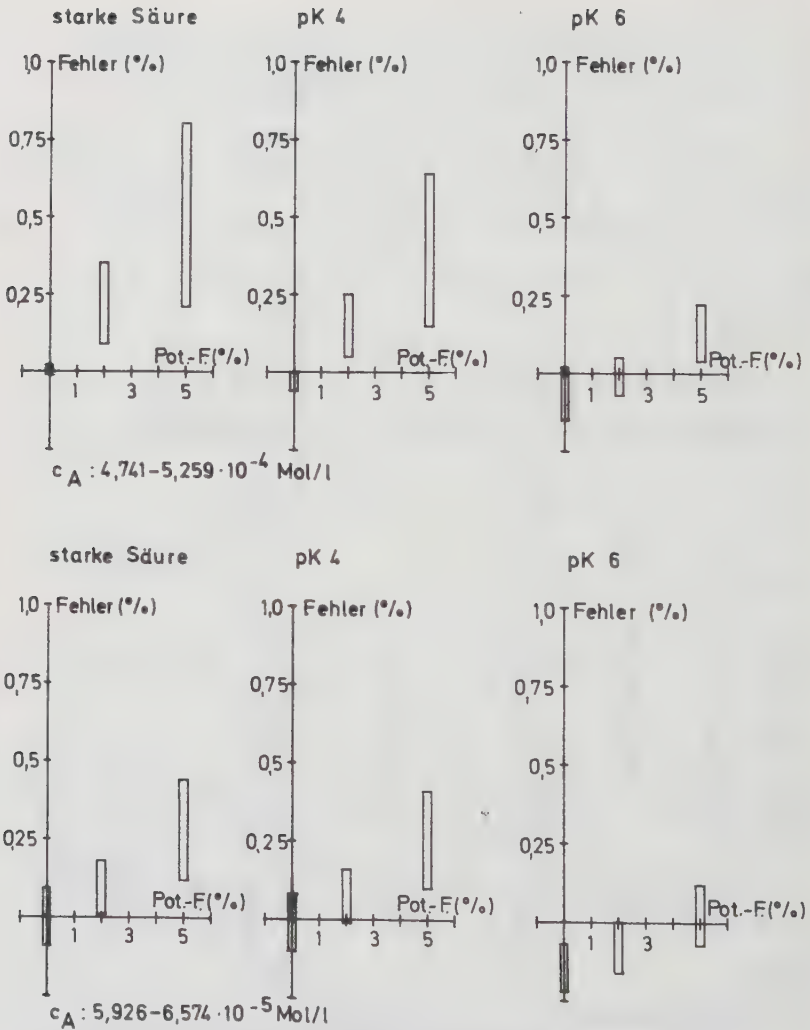


Abb. 23 : Auswertfehler in Abhängigkeit vom kinetisch bedingten Potentialübernahmefehler für coulometrische Säuretitrationen bei Auswertung nach FORTUIN-KELLER-RICHTER

$$\Delta v_R = \frac{1}{20} v_E, \quad v_A = 40 \text{ ml} \quad c_F = 0,1 \text{ Mol/l}$$

3. 1. 2. 3. Elektrodenfunktionen.

Neben den Titrationsgeschwindigkeitsparametern beeinflussen die Steilheit und der Potentialnullpunkt einer Elektrode den Verlauf der potentiometrischen Titrationskurve. Sie können zusätzliche Auswertfehler verursachen. Da für die Auswertung nach den Näherungsverfahren Quotienten der Potentialschritte gebildet werden müssen, eliminieren sich die Größen der Elektrodenfunktionen. Dies kann aus der Nernstschen Gleichung bzw. für Säure-Basentitrationen mit Gleichung (21) leicht bewiesen werden.

$$\text{pH}(\text{M}) = \frac{6}{59,16} [\text{pH}(\text{S}) - \text{pH}_0] + 7 \quad (21)$$

3. 1. 2. 4. Auswertung von Titrationen starker Säuren und monovalenter Fällungen in Abhängigkeit von der Vorlagekonzentration.

Mit dem Verfahren von FORTUIN-KELLER-RICHTER läßt sich bei der Auswertung von Titrationen starker Säuren bzw. Basen über einen großen Konzentrationsbereich eine sehr gute Genauigkeit erzielen, wie aus dem Histogramm (Abb. 24) ersichtlich wird. Die Fehlerbänder für die einzelnen

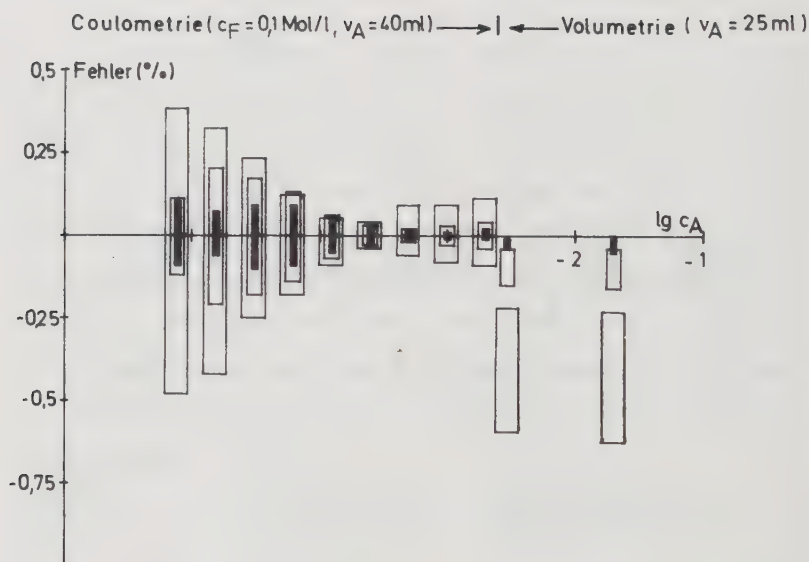


Abb. 24: Fehler in Abhängigkeit von der Vorlagekonzentration für Titrations starker Säuren nach FORTUIN-KELLER-RICHTER

$$\blacksquare \quad \Delta v_R = \frac{1}{20} v_E \quad \square \quad \Delta v_R = \frac{1}{10} v_E \quad \square \quad \Delta v_R = \frac{1}{5} v_E$$

coulometrischen Konzentrationsintervalle werden durch die Abszisse halbiert. Dies ist auf Grund des Volumenfehlers bei den volumetrischen Titrations nicht der Fall. Mit zunehmender Schrittweite sind die Fehlerbänder in den negativen Bereich verschoben. Gerechnete coulometrische Titrationskurven lassen sich bis zu einer mittleren

Vorlagekonzentration von $7,813 \cdot 10^{-6}$ Mol/l noch gut auswerten. Diese Grenze wird von den Verfahren HAHN 1 und 3 nicht erreicht. So werden bis zu einer mittleren Vorlagekonzentration von $6,15 \cdot 10^{-5}$ Mol/l für das Verfahren HAHN 1 und von $3,125 \cdot 10^{-5}$ Mol/l für das Verfahren HAHN 3 gute Ergebnisse erhalten (Abb. 25). Bei dem Verfahren HAHN 1 muß zusätzlich berücksichtigt werden, daß die Wahrscheinlichkeit einer Auswertung mit zusammengefaßten Potentialschritten durch den kleinen zulässigen Auswertbereich sehr groß ist. Der Auswertfehler wird dann größer. Ebenfalls sehr gut lassen sich Fällungstitrationen über den gesamten vom Löslichkeitsprodukt abhängigen Konzentrationsbereich nach FORTUIN-KELLER-RICHTER auswerten. (Abb. 26). Gerade bei kleinen pK_1 -Werten ist dieses Verfahren den Verfahren HAHN 1 und 3 überlegen (Abb. 27, 28), da der Endpunkt noch aus Titrationen mit um 1 - 2 niedrigeren pK_1 -Einheiten abhängig von der Vorlagekonzentration bestimmt werden kann.

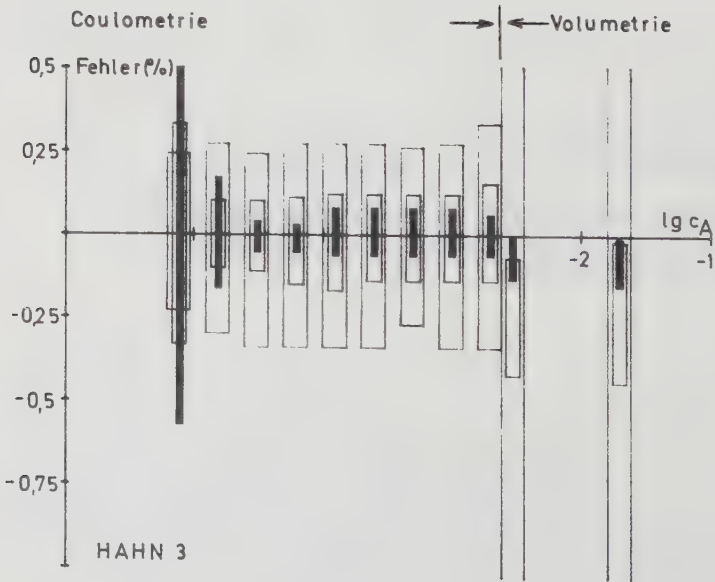
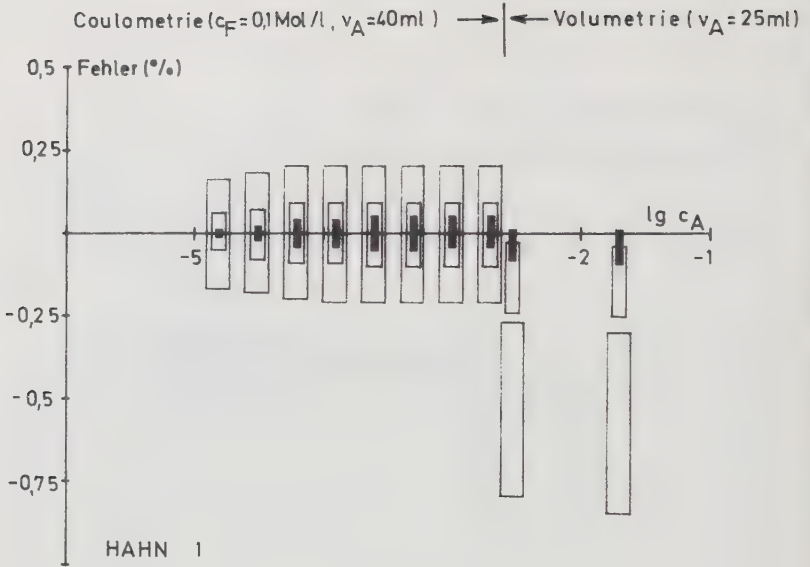


Abb.25: Fehler in Abhängigkeit von der Vorlagekonzentration für Titrationsen starker Säuren nach HAHN 1 und 3
Zeichenerklärung für Δv_R siehe Abb. 24

Coulometrie ($c_F = 0,1 \text{ Mol/l}$, $v_A = 40 \text{ ml}$) $\rightarrow$ $\leftarrow$ Volumetrie ($v_A = 25 \text{ ml}$)

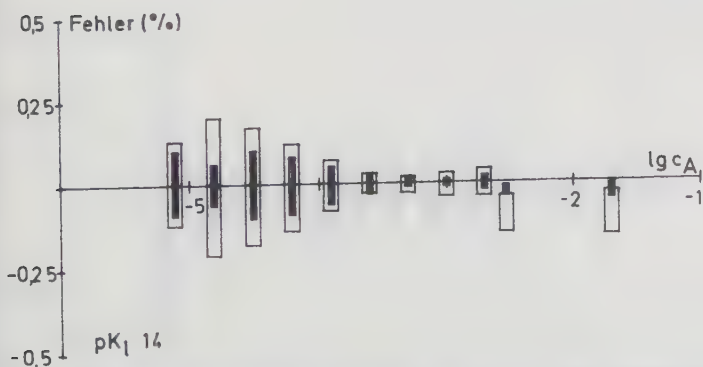
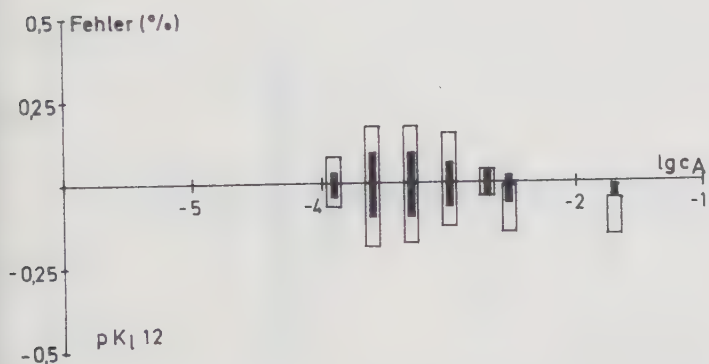
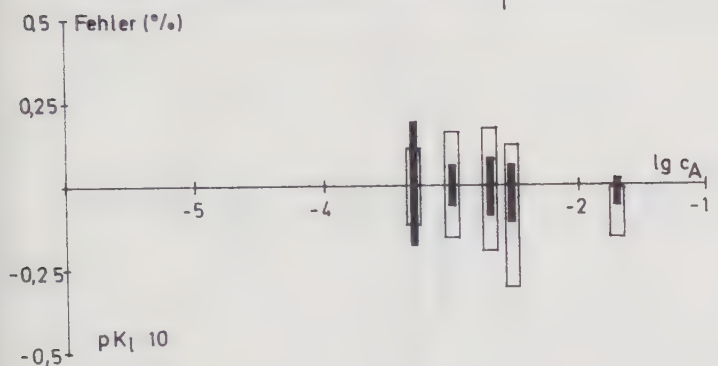


Abb. 26: Fehler in Abhängigkeit von der Vorlagekonzentration
für Fällungstitrationen nach FORTUIN-KELLER-RICHTER
Zeichenerklärung für Δv_R siehe Abb. 24

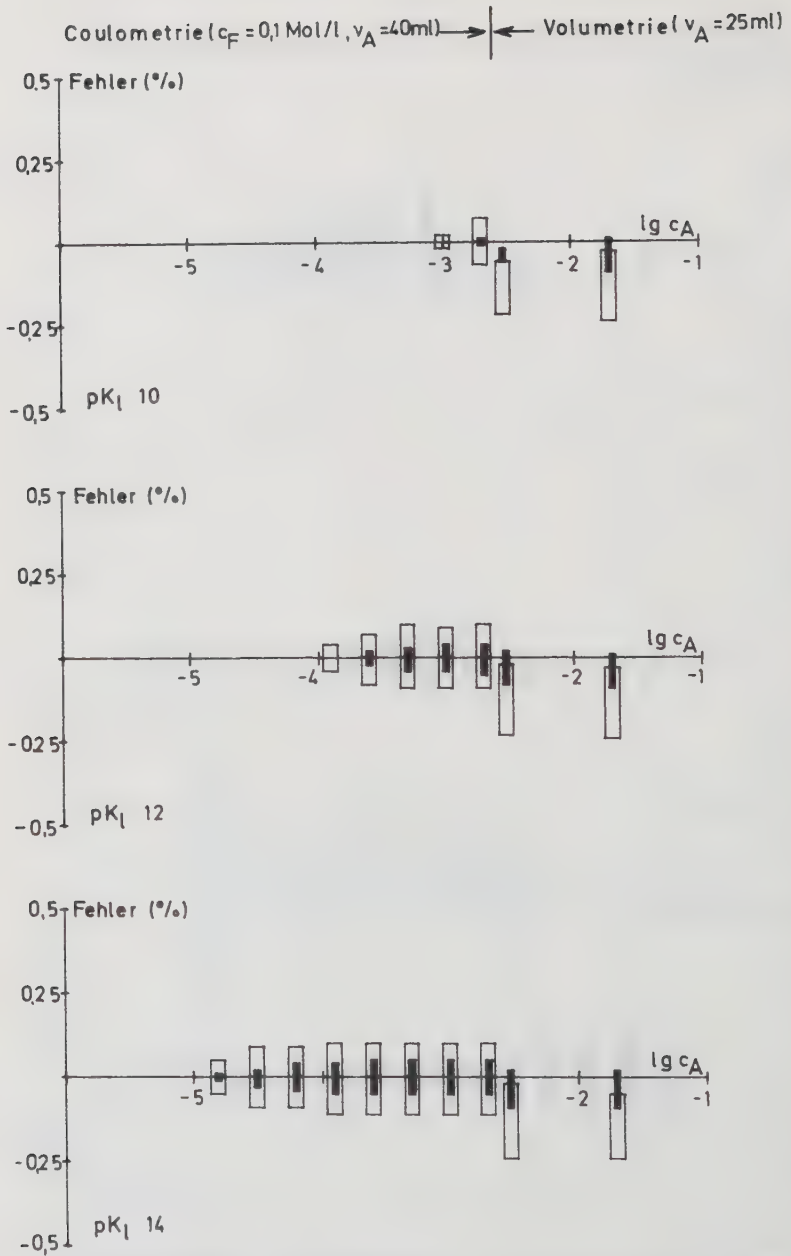


Abb. 27: Fehler in Abhängigkeit von der Vorlagekonzentration für Fällungstitrations nach HAHN 1

Zeichenerklärung für Δv_R siehe Abb. 24

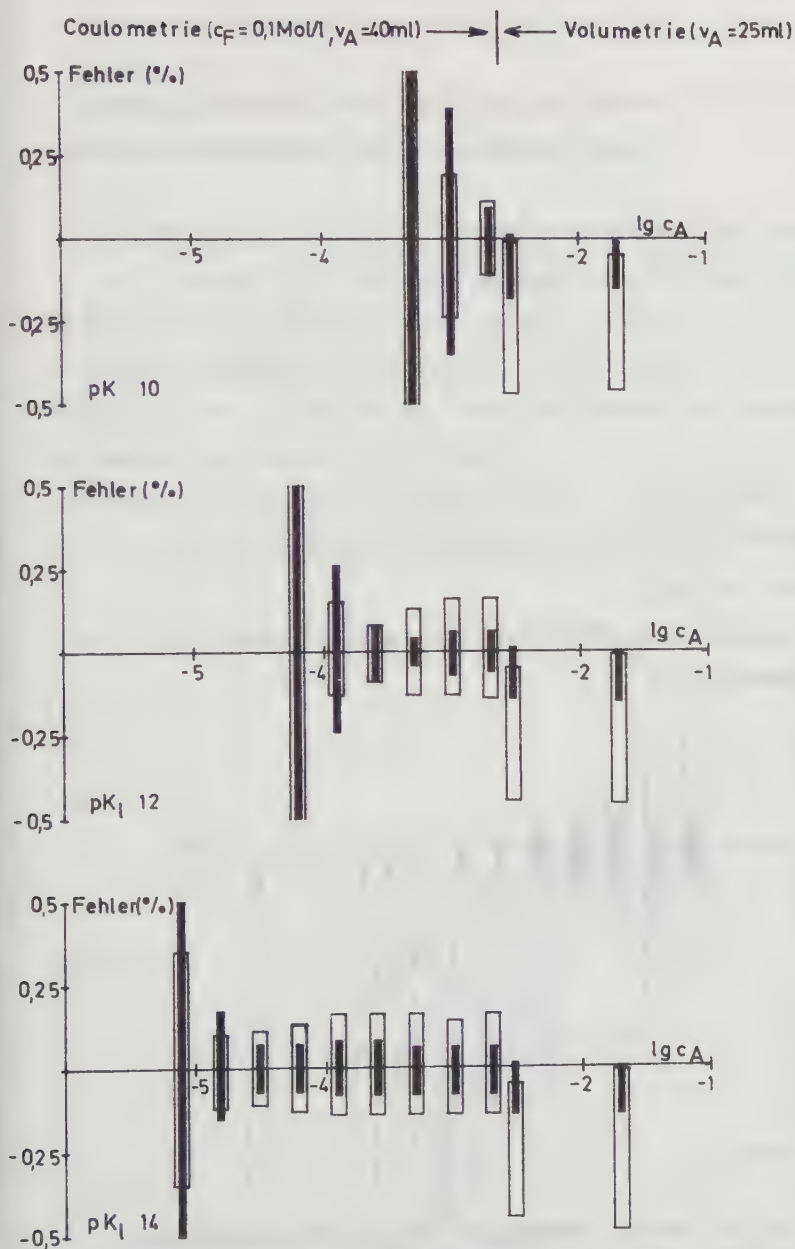


Abb. 28: Fehler in Abhängigkeit von der Vorlagekonzentration
für Fällungstitrationsen nach HAHN 3
Zeicherklärung für Δv_R siehe Abb. 24

3. 1. 2. 5. Auswertung von Titrationen schwacher Säuren
in Abhängigkeit von der Vorlagekonzentration.

Obwohl die Näherungsverfahren nur für die Auswertung von Titrationen starker Säuren bzw. Basen und monovalenter Fällungen angegeben worden sind, lassen sich auch erstaunlich gut Titrationskurven schwacher Säuren bzw. Basen auswerten. Die stärker werdende Unsymmetrie in der Titrationskurve und die damit verknüpfte Verschiebung des Endpunktes vom Wendepunkt der Titrationskurve gleicht das numerische FORTUIN-Verfahren von KELLER-RICHTER am besten aus (Abb. 29, 30).

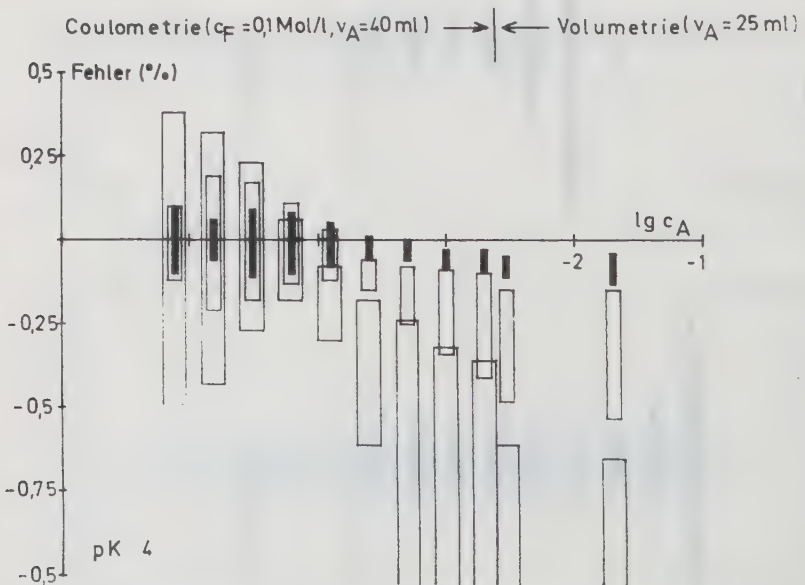


Abb. 29 Fehler in Abhängigkeit von der Vorlagekonzentration
für Titrationen schwacher Säuren nach FORTUIN-
KELLER-RICHTER
Zeichenerklärung für Δv_F siehe Abb. 24

Coulometrie ($c_F = 0,1 \text{ Mol/l}$, $v_A = 40 \text{ ml}$) → ← Volumetrie ($v_A = 25 \text{ ml}$)

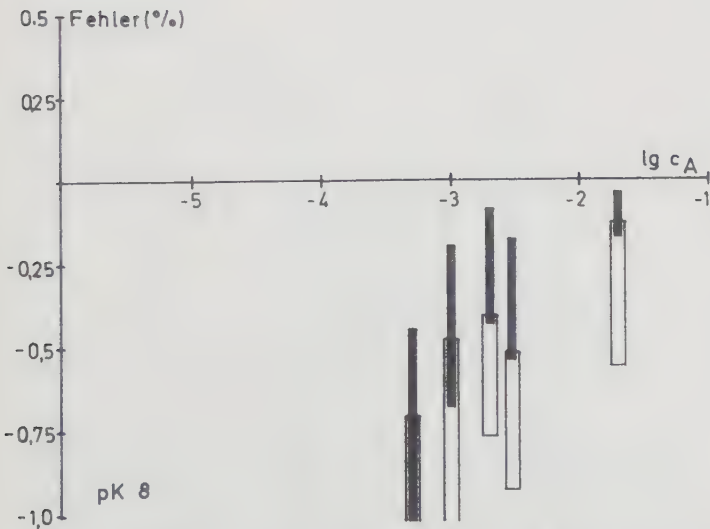
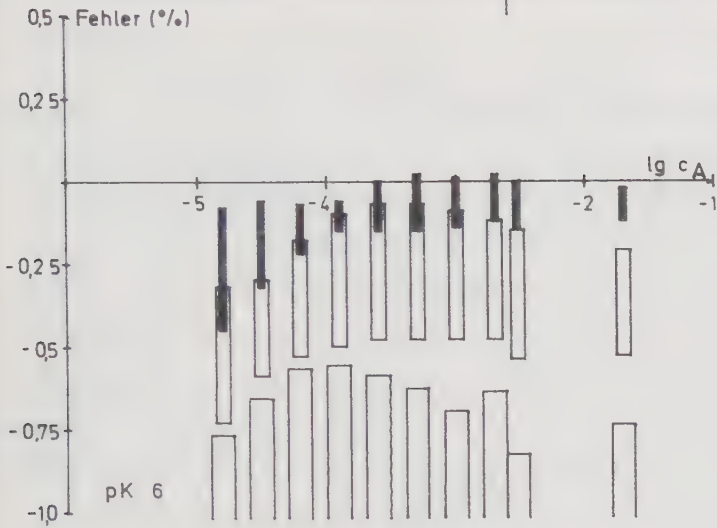


Abb. 30: Fehler in Abhängigkeit von der Vorlagekonzentration für Titrationen schwacher Säuren nach FORTUIN - KELLER-RICHTER

Zeichenerklärung für Δv_R siehe Abb. 24

Eine Auswertung mit den Verfahren von HAHN ist nur noch in engen Grenzen möglich (Abb. 31, 32). Mit kleiner werdender Vorlagekonzentration verschiebt sich die Auswertungsgrenze schwacher Säuren in Richtung kleinerer pK -Werte. Dabei liegt das FORTUIN-KELLER-RICHTERsche Verfahren in seiner Auswertungsgrenze zwei pK -Einheiten höher als die Auswertverfahren HAHN 1 und HAHN 3. Für die Unsicherheit in der Auswertung allein die zufällige Lage der herangezogenen Meßwerte zum Äquivalenzpunkt verantwortlich zu machen [56] ist nicht richtig, wie aus den folgenden Abbildungen 33 und 34 noch einmal zusätzlich deutlich wird.

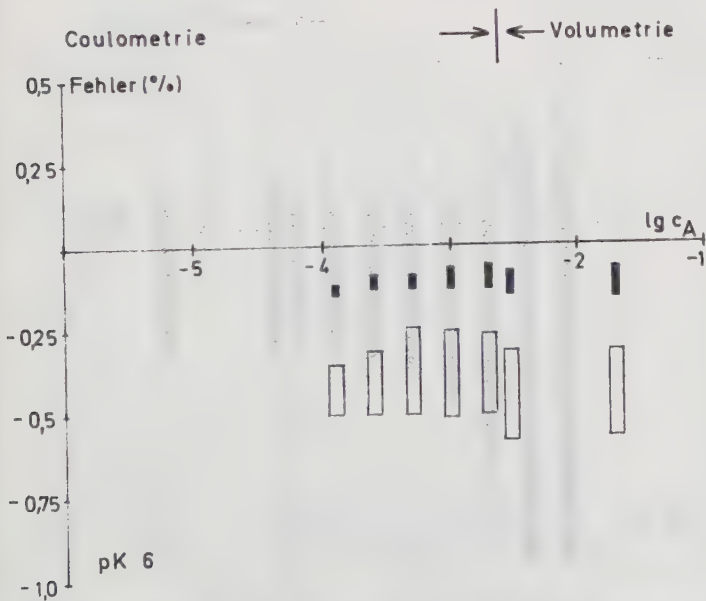
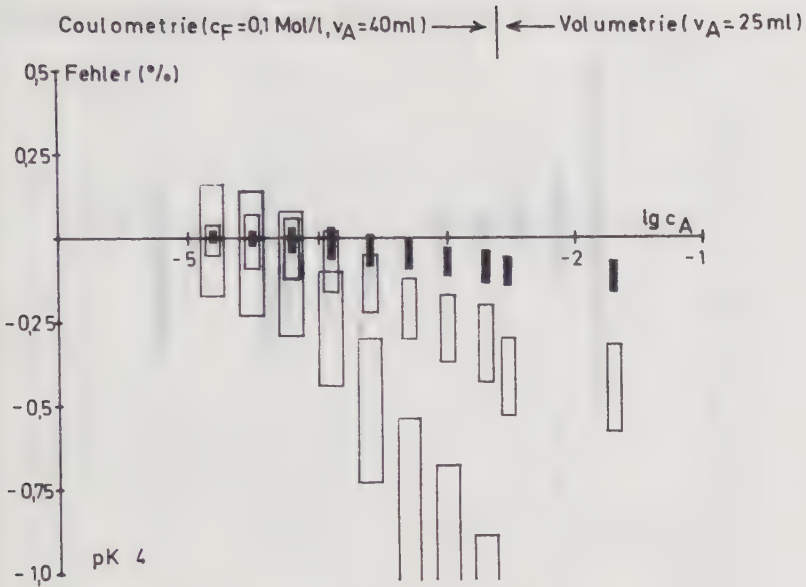


Abb. 31: Fehler in Abhängigkeit von der Vorlagekonzentration für Titrationen schwacher Säuren nach HAHN 1
Zeichenerklärung für Δv_R siehe Abb. 24

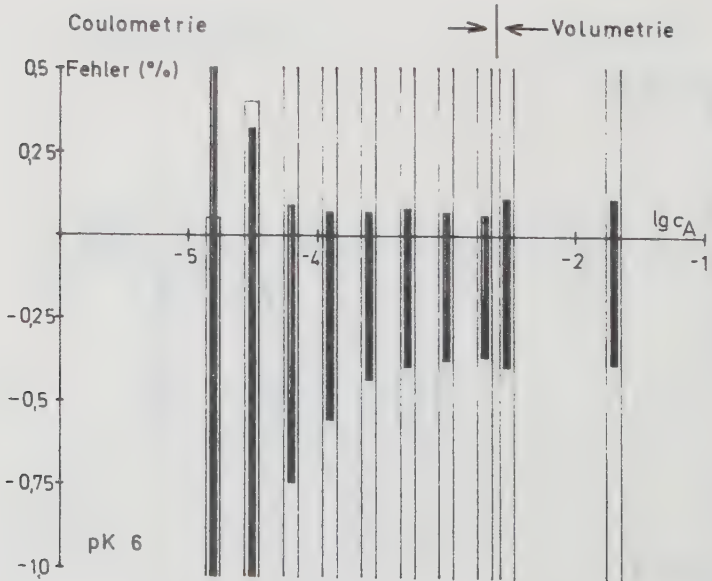
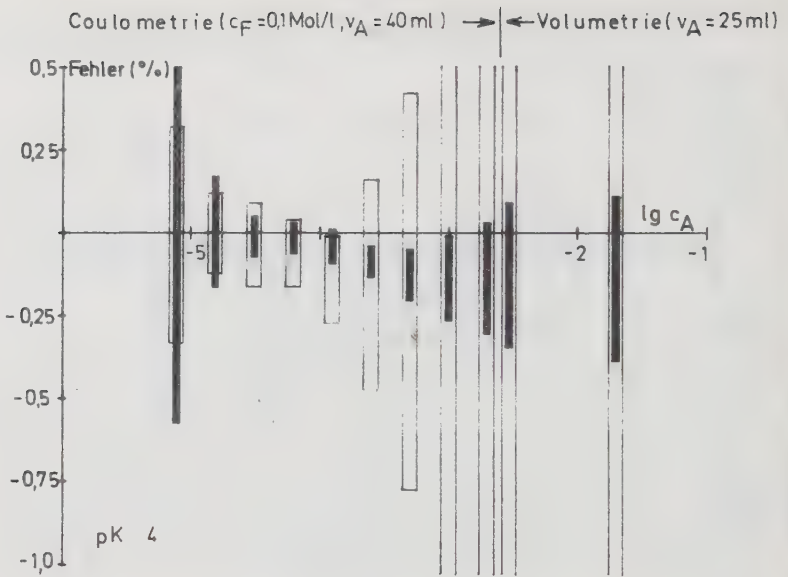
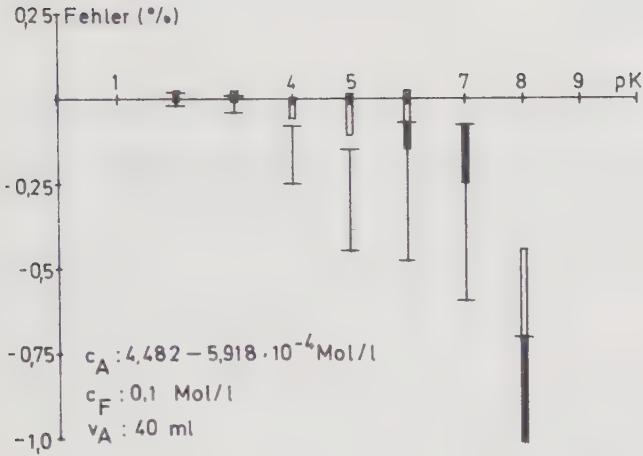


Abb. 32 : Fehler in Abhängigkeit von der Vorlagekonzentration
für Titrationen schwacher Säuren nach HAHN 3
Zeichenerklärung für Δv_R siehe Abb. 24

Coulometrie



Volumetrie

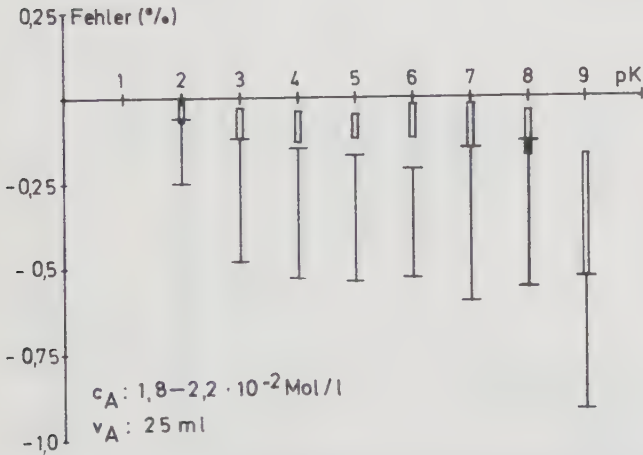


Abb. 33: Fehler in Abhängigkeit vom pK-Wert für das Verfahren nach FORTUIN-KELLER-RICHTER

$$\square \Delta v_R = \frac{1}{20} v_E$$

$$\text{I} \Delta v_R = \frac{1}{10} v_E$$

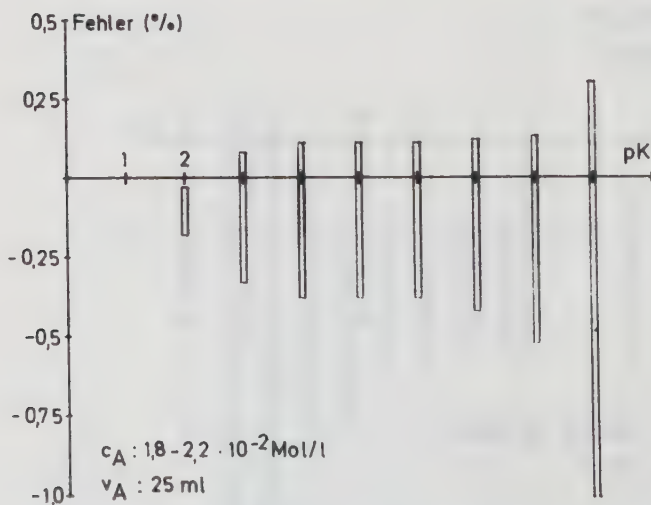
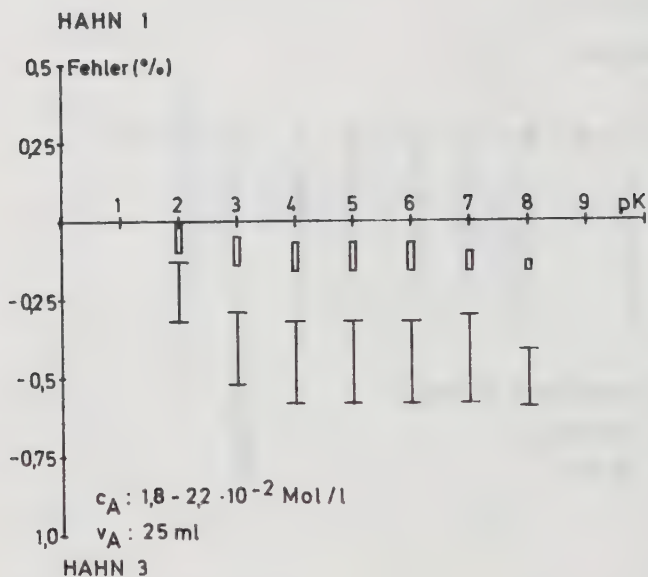


Abb. 34: Fehler in Abhängigkeit vom pK-Wert bei der Auswertung volumetrischer Titrationsen nach HAHN 1 und 3
Zeichnerklärung für Δv_R siehe Abb. 33

3. 1. 2. 6. Aktivitätskoeffizient.

Coulometrische Titrationsen erfordern teilweise höhere Elektrolytkonzentrationen, die 0,1 Mol/l weit überschreiten. Diese Verschiebung des Aktivitätskoeffizienten hat keinen weiteren Einfluß auf das Auswertungsergebnis, da er durch die Bildung des Quotienten der Potentialschritte weitgehend eliminiert wird.

3. 1. 3. Auswertung heterovalenter Titrationsen.

Basierend auf den Überlegungen von HAHN und FORTUIN ist es nicht ohne weiteres möglich, ein entsprechendes Nomogramm für die Auswertung unsymmetrischer Titrationskurven anzugeben. So läßt sich der Kurvenverlauf einer heterovalenten Fällungstitation des Typs X_2A bzw. AX_2 nicht mehr mit einer hyperbolischen trigonometrischen Funktion beschreiben. Dasselbe trifft auch auf die anderen heterovalenten Titrationstypen zu. Ist der Heterovalenzausgleich für alle Punkte einer unsymmetrischen Titrationskurve durchführbar, so sollte eine Auswertung mit den von FORTUIN angegebenen Nomogrammen und ihrer besten Approximationsgleichung nach FORTUIN-KELLER-RICHTER möglich sein. Von HAHN wurde der Heterovalenzausgleich [39, 40] nur für die Außenzone der Titrationskurve angegeben. Der Ausgleich für die Innenzone der Titrationskurve läßt sich nach HAHN nur bei bekanntem Endpunkt durchführen.

Mit den Verfahren HAHN 1 bzw. HAHN 3 kann nach Heterovalenzausgleich der Endpunkt ohne Berücksichtigung der Auswertbedingungen näherungsweise berechnet werden. Nimmt man ferner den Bereich des maximalen Potentialschrittes als linear an, so läßt sich aus dem Proportionalitätsverhältnis der jeweilige Betragsanteil des maximalen Potential-

schrittes Δ_o zu den beiden Kurvenästen ermitteln und ebenfalls mit den anteiligen Wertigkeiten multiplizieren. Dabei ist der Titrationstyp und die Lage der Potentialschritte zueinander zu berücksichtigen.

Die Heterovalenzgleichung für den maximalen Potentialschritt Δ_o ergibt sich für die Titrationstypen X_nA bzw. AX_n aus (22).

$$\Delta_o^* = \Delta_o + \Delta_y (l_{v,n} - 1) \quad (22)$$

l_v bzw. l_n steht für den Heterovalenzfaktor des vorderen bzw. hinteren Kurvenastes. Δ_y berechnet sich für die beiden Titrationstypen aus dem aus Abbildung 35 ersichtlichen Proportionalitätsverhältnissen (23).

$$\Delta_y = \frac{a \cdot \Delta_o}{\Delta v_R} \quad (23)$$

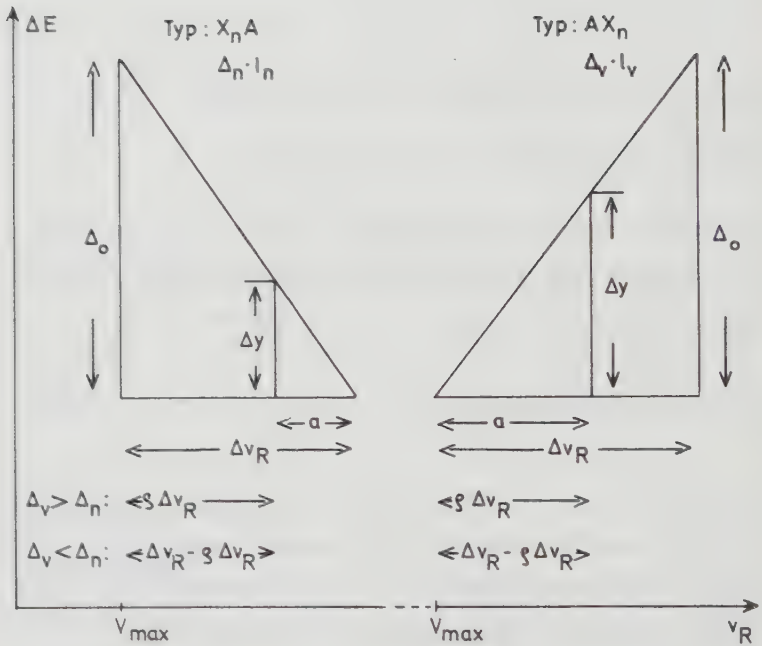


Abb.35: maximaler Potentialschritt

Unter Berücksichtigung der getroffenen Zuordnung für die Potentialschritte und den daraus resultierenden Gleichungen für den Endpunkt (7) sind für jeden Titrations-typ zwei Fälle zu unterscheiden:

$$1. \Delta_v > \Delta_n$$

$$X_n A:$$

$$a = \Delta v_R - \xi \Delta v_R \quad (24)$$

$$\Delta y = (1 - \xi) \Delta_o \quad (25)$$

$$A X_n:$$

$$a = \xi \cdot \Delta v_R \quad (26)$$

$$\Delta y = \xi \cdot \Delta_o \quad (27)$$

$$2. \Delta_v < \Delta_n$$

$$X_n A:$$

$$a = \xi \cdot \Delta v_R \quad (28)$$

$$\Delta y = \xi \cdot \Delta_o \quad (29)$$

$$A X_n:$$

$$a = \Delta v_R - \xi \Delta v_R \quad (30)$$

$$\Delta y = (1 - \xi) \Delta_o \quad (31)$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 noch einmal zusammengefaßt.

Typ	$\Delta_v > \Delta_n$	$\Delta_v < \Delta_n$	Bedingungen
$X_n A$	$\Delta_o^* = \Delta_o [1 + (1 - \xi)(l_n - 1)]$	$\Delta_o^* = \Delta_o [1 + \xi(l_n - 1)]$	$\Delta_n l_n \leq \Delta_o^*$
$A X_n$	$\Delta_o^* = \Delta_o [1 + \xi(l_v - 1)]$	$\Delta_o^* = \Delta_o [1 + (1 - \xi)(l_v - 1)]$	$\Delta_v l_v \leq \Delta_o^*$

Tabelle 6

Die Rangfolge der nach dem Heterovalenzausgleich berechneten Potentialschritte Δ_o^* , Δ_1^* , Δ_2^* muß erhalten bleiben. Wird dies nicht erreicht, so ist der Heterovalenzausgleich nach Verlegung von $v_{\max}$ um einen Schritt in das Gebiet mit dem größeren Heterovalenzfaktor und nach Neuordnung der Potentialschritte Δ_{vv} , Δ_v , (Δ_o), Δ_n , Δ_{nn} zu wiederholen. Mit theoretisch berechneten heterovalenten Titrationskurven am Beispiel von Fällungstitrationen des Typs X_2A und AX_2 wurde mit dem Programm FEHLFOR die richtige Übertragung auf das numerische FORTUIN-Verfahren gezeigt (Abb. 36 - 39).

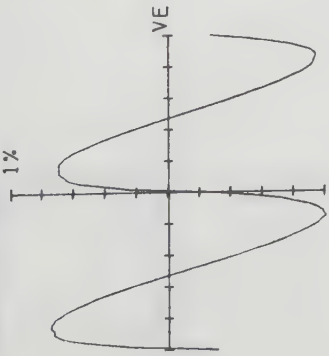
PL= 12
CA= 0.019000000
DVR=1/ 20 VE

BIS 0.021000000
ELEKTRODENFEHLER F= 0%

VA= 25.00

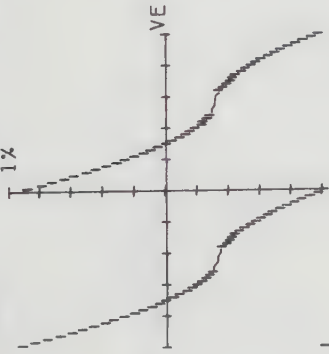
HAHN-WEILER

1%



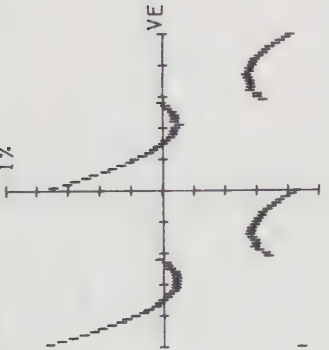
HAHN 1

1%



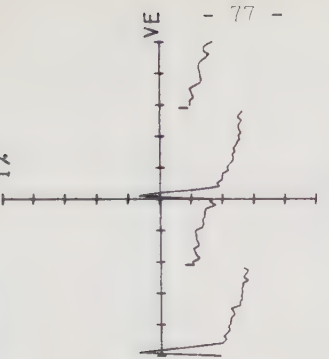
HAHN 2

1%



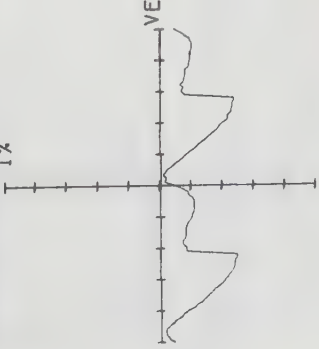
HAHN 3

1%



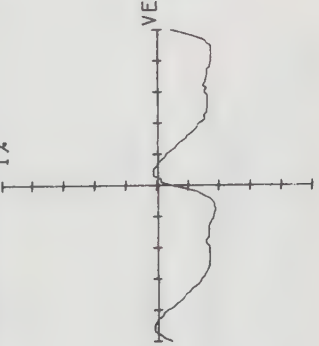
FORTUIN-WÖLF 1

1%



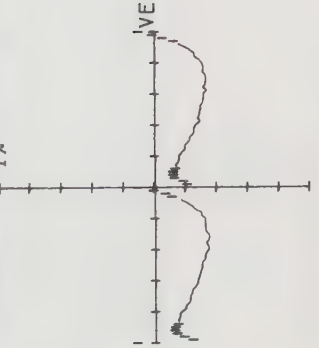
FORTUIN-WÖLF 2

1%



FORTUIN-KELLER-RICHTER

1%



FEHLERDIAGRAMME DER NAEHRUNGSVEFAHREN TYP: HETEROVAL. FAELLUNGSTITR. (X2A)

(VOLUMETRIE)

PL= 14
CA= 0.019000000
DVR=1/ 20 VE

BIS 0.021000000
ELEKTRODENFEHLER F= 0%

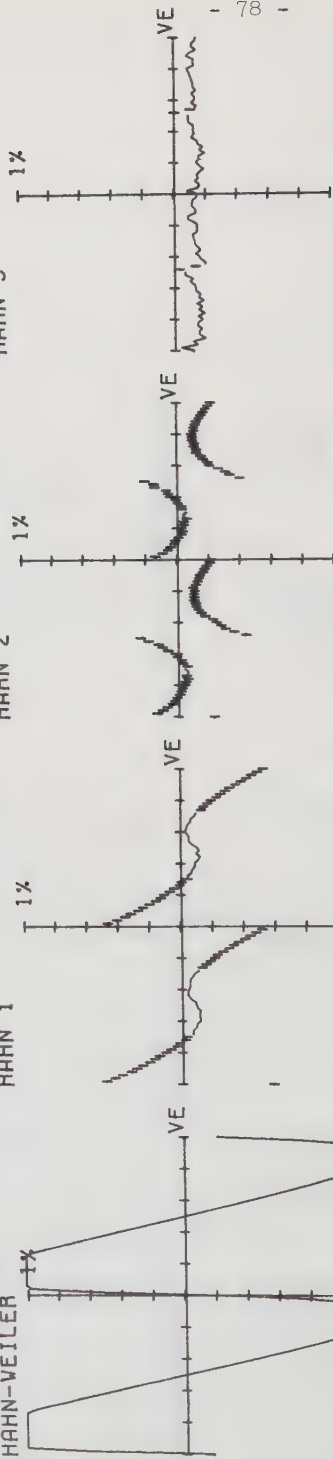
VA= 25.00

HAHN-VEILER

HAHN 1

HAHN 2

HAHN 3



FORTUIN-KELLER-RICHTER

FORTUIN-VOLF 2

FORTUIN-VOLF 1

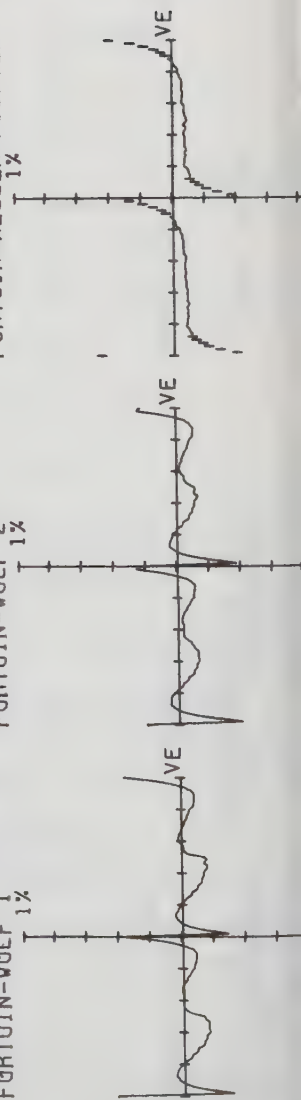


Abb.37

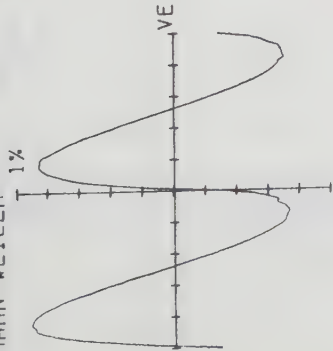
PL= 12
CA= 0.019000000
DVR=1/ 20 VE

815 0.021000000
ELEKTRODENFEHLER F= 0%

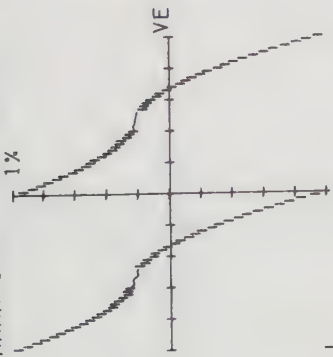
VA= 25.00

- 79 -

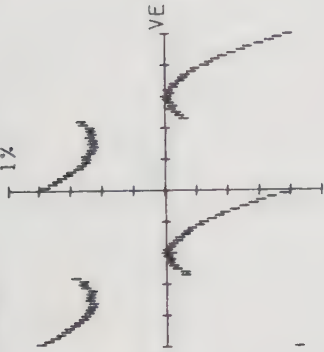
HAHN-WEILER



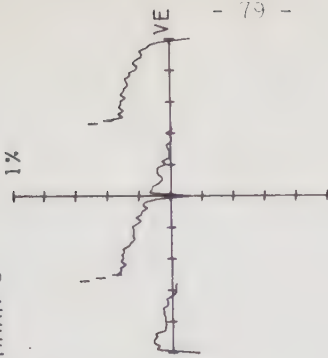
HAHN 1



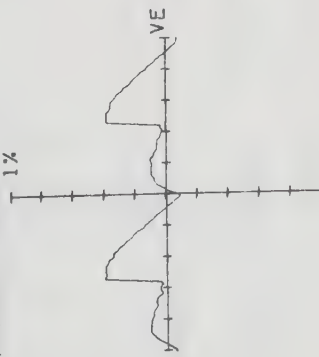
HAHN 2



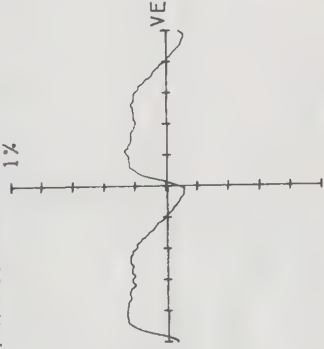
HAHN 3



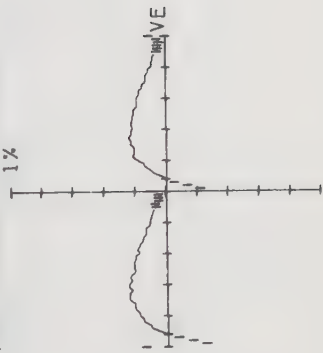
FORTUIN-WOLF 1



FORTUIN-WOLF 2



FORTUIN-KELLER-RICHTER



FEHLERDIAGRAMME DER NAEHRUNGSVEFAHREN TYP: HETERØVAL. FAELLUNGSTITR. (AX2)

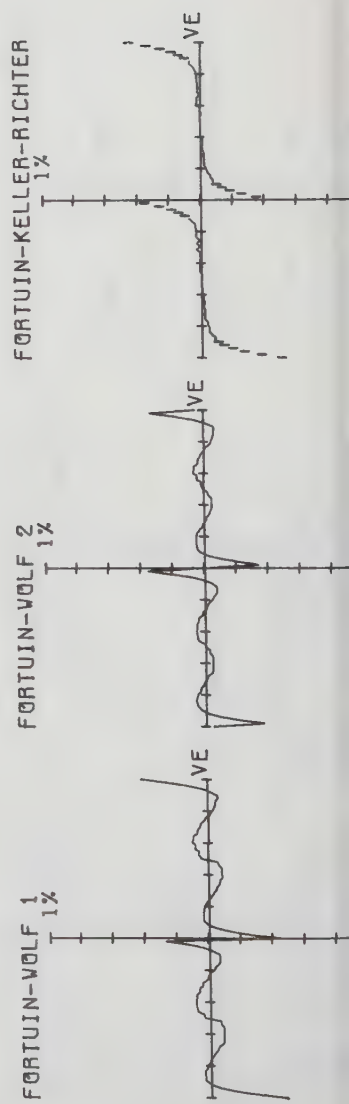
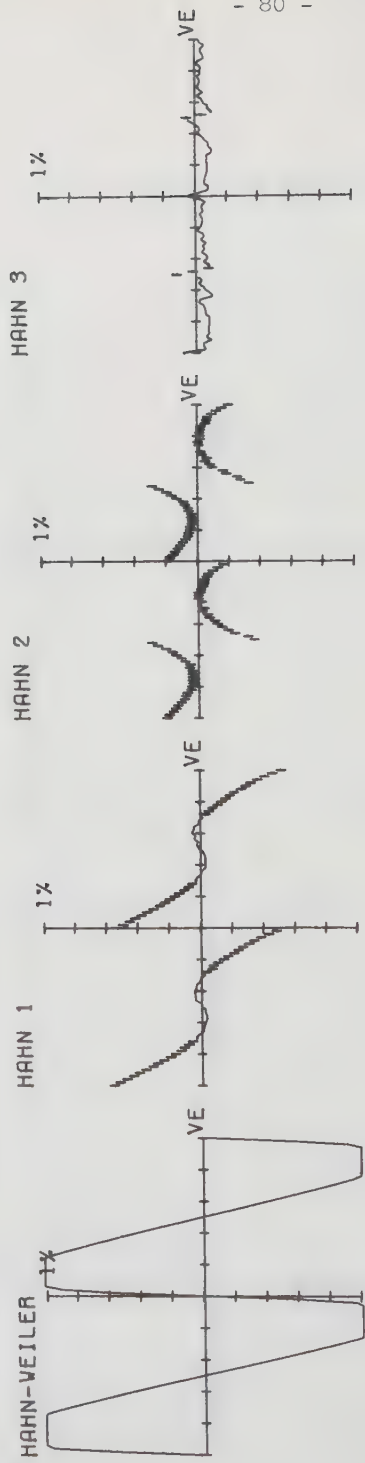
(VOLUMETRIE)

PL= 14
CA= 0.019000000
DVR=1/ 20 VE

BIS 0.021000000
ELEKTRODENFEHLER F= 0%

VA= 25.00

Abb.39



Der Fehlerkurvenverlauf der einzelnen Verfahren stimmt mit den bereits untersuchten Fehlerkurvenverläufen monovalenter Titrationsen überein. Durch die Fehlersimulationen ließ sich ferner zeigen, daß das Verfahren HAHN 1 zur näherungsweise Berechnung des Endpunktes ausreicht und eine zusätzliche Optimierung der maximalen Potentialdifferenz Δ_o^* durch wiederholten Heterovalenzausgleich zu keiner Verbesserung des Auswertergebnisses führt. Die für monovalente Titrationsen diskutierten Einflüsse der Titrationsgeschwindigkeitsparameter, der Elektrodenfunktionen und des Aktivitätskoeffizienten gelten auch für die heterovalenten Titrationsen, wie entsprechende Untersuchungen gezeigt haben. Deshalb wird im folgenden nur noch auf die Abhängigkeit von Konzentration und Löslichkeitsprodukt an Hand gerechneter Titrationskurven eingegangen.

3. 1. 3. 1. Auswertfehler bei heterovalenten Fällungstitrationsen.

Die Fehlersimulationen wurden für volumetrische und coulometrische Titrationsen durchgeführt. In beiden Fällen wird die Auswertungsgrenze von der Vorlagekonzentration bestimmt. Bei einer mittleren Vorlagekonzentration von $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l lassen sich gerechnete volumetrische Titrationskurven bis zum Löslichkeitsprodukt 10^{-11} und bei

einer mittleren Vorlagekonzentration von $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l bis zum Löslichkeitsprodukt 10^{-14} auswerten. Die graphische Fehlerdarstellung in Abhängigkeit vom pk_1 (Abb. 40) zeigt für das erweiterte Verfahren nach FORTUIN-KELLER-RICHTER auch bei einer möglichen Zusammenfassung der Potentialschritte einen geringeren Auswertfehler als für die Verfahren nach HAHN (Abb. 41, 42). Die anfängliche positive bzw. negative Verschiebung des Auswertfehlers bei den Titrationen vom Typ X_2A bzw. AX_2 ist durch ihren Kurvenverlauf begründet.

3. 1. 3. 2. Heterovalenzfaktorverhältnis.

Der Einfluß der Veränderung des Heterovalenzfaktorverhältnisses wurde an vorliegenden praktischen Meßdaten für verschiedene Fällungs- und Redoxtitrationstypen überprüft. So ließen sich mit gutem Ergebnis alle vorliegenden Typen - X_2A , AX_2 , X_3A , AX_3 , X_4A , AX_4 - auswerten.

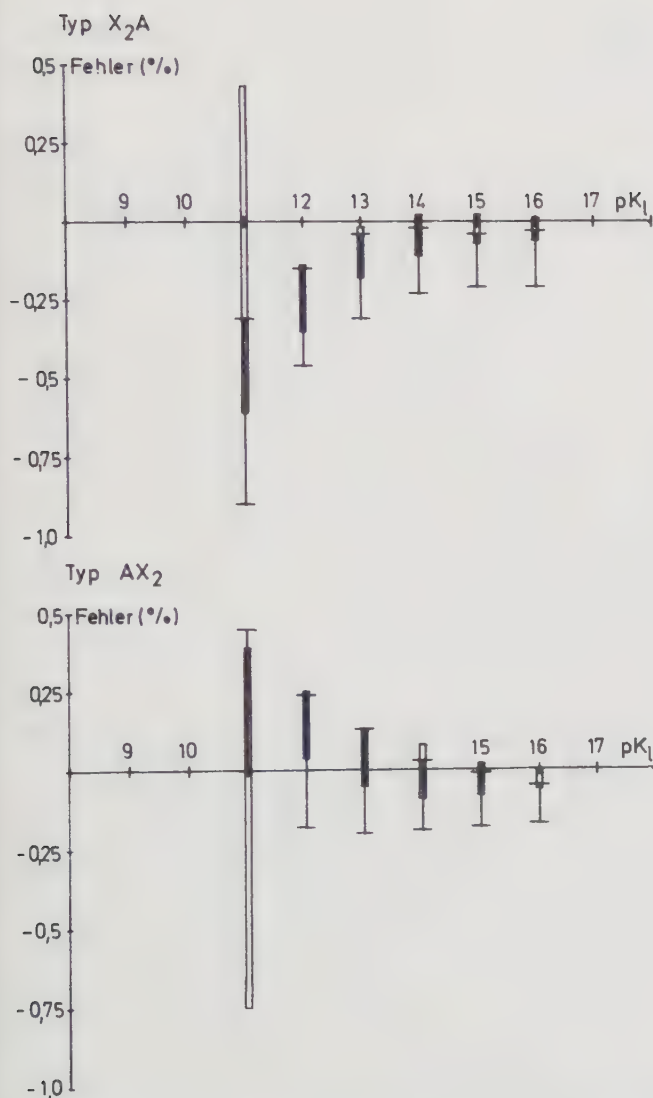


Abb. 40: Fehler in Abhängigkeit vom pK_1 für volumetrische heterovalente Fällungstitrations bei Auswertung nach FORTUIN-KELLER-RICHTER

Zeichenerklärung für Δv_R siehe Abb. 33

$c_A: 1,8 - 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$ $v_A: 25 \text{ ml}$

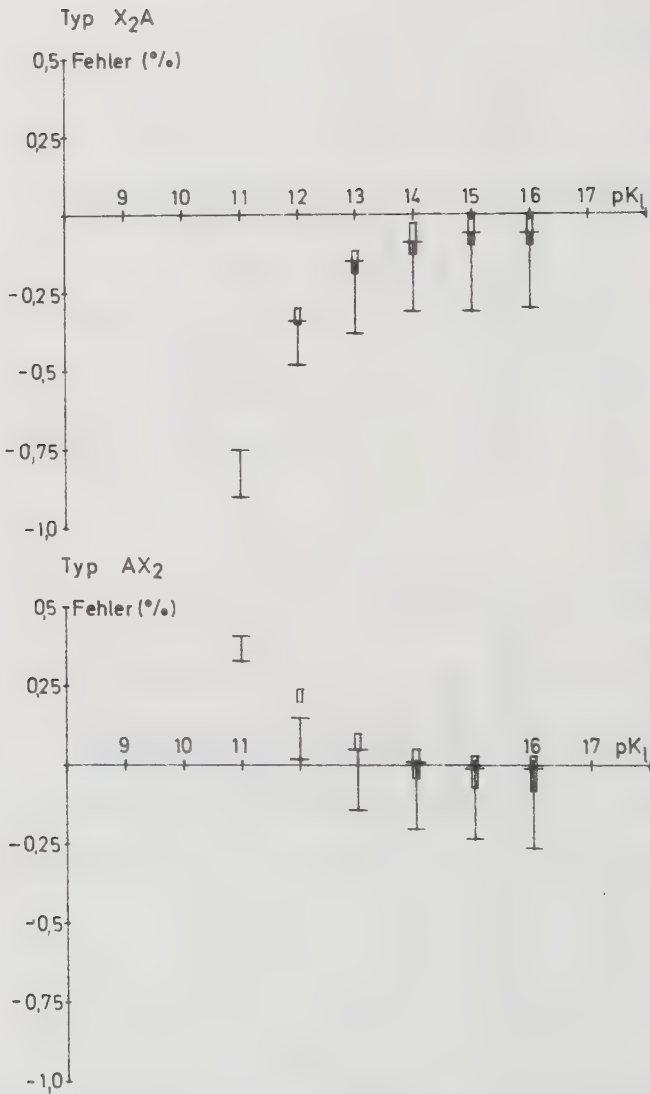


Abb. 41: Fehler in Abhängigkeit vom pK_1 für volumetrische heterovalente Fällungstitrationen bei Auswertung nach HAHN 1

Zeichenerklärung für Δv_R siehe Abb. 33

$c_A: 1,8 - 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$ $v_A: 25 \text{ ml}$

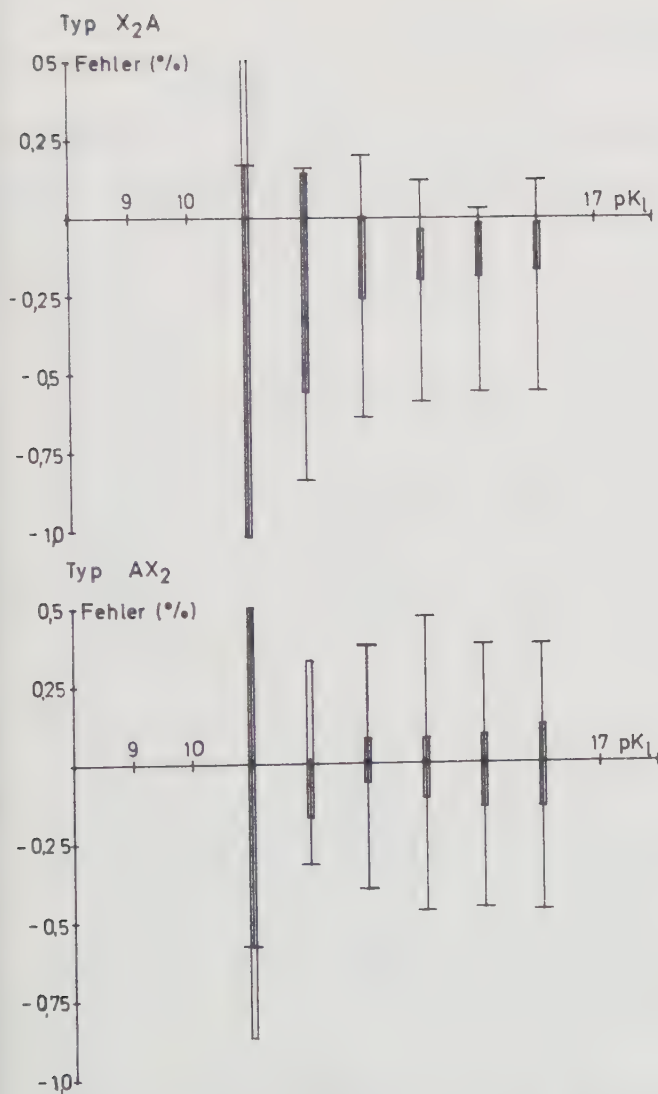


Abb. 42: Fehler in Abhängigkeit vom pK_I für volumetrische heterovalente Fällungstitrations bei Auswertung nach HAHN 3

Zeichenerklärung für Δv_R siehe Abb. 33

$c_A: 18 - 22 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$ $v_A: 25 \text{ ml}$

3. 2. Das GRANverfahren.

Das GRANverfahren [38] ist für volumetrische Titrationsen starker und schwacher Säuren systematisch untersucht und diskutiert worden [56]. Die Auswertung wurde auf Digitalrechner übertragen. Es wurde gezeigt, daß eine Linearisierung nicht sinnvoll ist. Durch die Auswertung über Polynome werden alle multiplikativ eingehenden Parameter, wie Skalenspreizung bzw. Verstärkungsfaktoren vom Meßinstrument, Aktivitätskoeffizient und Elektrodensteilheit, berücksichtigt [56]. Um numerischen Problemen aus dem Weg zu gehen, wurde das Koordinatensystem vertauscht und $v_R = f(\Delta)$ als Polynom der GRANfunktion ausgeglichen, da dann der erste Polynomkoeffizient direkt die gesuchte Lösung darstellt [56]. Am Anfang und in der Nähe des Äquivalenzpunktes der Titrationskurve können Zeiteffekte, wenn sie nicht berücksichtigt werden, zu Abweichungen führen. Aus diesem Grunde werden die nach GRAN eingerechneten Meßdaten normiert. Da die exakte Ableitung des vorliegenden GRANverfahrens nur für die Volumetrie gilt, soll im folgenden die Ableitung für die Coulometrie gegeben werden.

3. 2. 1. 1. Ableitung für coulometrische Titrationen starker Säuren.

Es gelten das Ionenprodukt des Wassers (32) und die Elektroneutralitätsbedingung (33).

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = K_w \quad (32)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + c_T = [\text{OH}^-] + c_B \quad (33)$$

Aus diesen beiden Gleichungen gelangt man unter Berücksichtigung der Hilfsgrößen (34, 35, 36) und der Bedingung für den Äquivalenzpunkt (37) zu dem exakten Ausdruck für den GRANSchen Δ -Wert (40).

$$Q_R = i_o \cdot t_R \quad (34)$$

$$c_T = \frac{Q_R}{v_A \cdot \mathcal{F}} \quad (35)$$

$$c_B = \frac{Q_o}{v_A \cdot \mathcal{F}} \quad (36)$$

$$Q_o = Q_E \quad (37)$$

$$\Delta = Q_E - Q_R \quad (38)$$

$$\frac{\Delta}{v_A \cdot F} = [H_3O^+] - [OH^-] \quad (39)$$

$$\Delta = [H_3O^+] - \frac{K_w}{a_{H_3O^+} f_{\pm}} \quad (40)$$

Im Gegensatz dazu geht bei der GRANformel für volumetrische Titrationen (41) [56] zusätzlich das Reagenz-
volumen ein.

$$\Delta = [H_3O^+] (v_A + v_R) - \frac{K_w (v_A + v_R)}{a_{H_3O^+} f_{\pm}} \quad (41)$$

3. 2. 1. 2. Ableitung für coulometrische Titrationen schwacher Säuren - geladen und ungeladen.

Ausgehend vom Ionenprodukt des Wassers (42), der Elektro-
neutralitätsbedingung (43), dem Dissoziationsgleichgewicht
der betrachteten Säure (44) und der Massenerhaltung (45)
kommt man durch Einsetzen und Umformen zum Ausdruck (54).

$$a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-} = K_w \quad (42)$$

$$[H_3O^+] + c_T = [Az^-] + [OH^-] \quad (43)$$

$$\frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{Az^-}}{a_{HAz}} = K_a \quad (44)$$

$$[HAz] + [Az^-] = c_B \quad (45)$$

$$[HAz] = a_{HAz} \quad (46)$$

$$a_{HAz} = c_B - c_T - [H_3O^+] + \frac{K_w}{f_{\pm} a_{H_3O^+}} \quad (47)$$

$$c_T = \frac{Q_R}{v_A \cdot \tilde{f}} \quad (48)$$

$$c_B = \frac{Q_o}{v_A \cdot \tilde{f}} \quad (49)$$

$$Q_o = Q_E \quad (50)$$

$$\Delta = Q_E - Q_R \quad (51)$$

$$a_{HAz} \cdot \frac{\Delta}{f_{\pm} \cdot v_A} - [H_3O^+] + \frac{K_w}{f_{\pm} \cdot a_{H_3O}} \quad (52)$$

$$K_a = \frac{a_{H_3O} \cdot f_{\pm} ([H_3O^+] + \frac{Q_R}{v_A \cdot f_{\pm}} - \frac{K_w}{f_{\pm} \cdot a_{H_3O}})}{\frac{\Delta}{v_A \cdot f_{\pm}} - [H_3O^+] + \frac{K_w}{f_{\pm} \cdot a_{H_3O}}} \quad (53)$$

$$\Delta = \frac{a_{H_3O} \cdot f_{\pm} \cdot Q_R}{v_A \cdot f_{\pm}} + (a_{H_3O}^2 + K_a \cdot [H_3O^+] - \frac{K_a K_w}{f_{\pm} \cdot a_{H_3O}} - K_w) \quad (54)$$

Gleichung (54) gilt nur zur Umformung von Titrationskurven schwacher ungeladener Säuren (Carbonsäuren, Phenole). Bei volumetrischen Titrationen muß zusätzlich das Reagenzvolumen berücksichtigt werden, wie Gleichung (55) zeigt.

$$\Delta = v_R \cdot a_{H_3O} \cdot f_{\pm} \cdot c_R + (v_A + v_R) (a_{H_3O}^2 + K_a [H_3O^+] - \frac{K_a K_w}{f_{\pm} \cdot a_{H_3O}} - K_w) \quad (55)$$

Für schwache Säuren, die eine positive Ladung tragen, hat die Gleichung (60) Gültigkeit, die unter Berücksichtigung der Elektroneutralität (58) und der Massenerhaltung (59) aus dem Basisgleichungssatz abgeleitet worden ist.

$$\frac{a_{H_3O^+} a_B}{a_{HB}} = K_a \quad (56)$$

$$a_{H_3O^+} a_{OH^-} = K_w \quad (57)$$

$$[H_3O^+] + [BH^+] + c_T = [OH^-] + c_B \quad (58)$$

$$[BH^+] + [B] = c_B \quad (59)$$

$$\Delta = \frac{Q_R \cdot [H_3O^+]}{v_A \cdot f} + ([H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - \frac{K_a K_w}{f \cdot a_{H_3O}} - \frac{K_w}{f^2}) \quad (60)$$

Zum Vergleich dazu Gleichung (61), die für die Volumetrie gilt.

$$\Delta = v_R [H_3O^+] \cdot c_R + (v_A + v_R) ([H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - \frac{K_a K_w}{f \cdot a_{H_3O}} - \frac{K_w}{f^2}) \quad (61)$$

3. 2. 1. 3. Ableitung für coulometrische Fällungs-
titrationen vom Typ AX.

Aus den Basisgleichungen (62, 63) gelangt man analog zu den starken Säuren zu Gleichung (64).

$$a_A \cdot a_X = K_I \quad (62)$$

$$[A^+] + c_T = [X^-] + c_B \quad (63)$$

$$\Delta = a_A - \frac{K_I}{a_A f_{\pm}} \quad (64)$$

3. 2. 2. Auswertung nach dem GRANverfahren.

Die exakt abgeleiteten Gleichungen (40, 54, 60) bilden den Kern für die Auswertung coulometrischer Titrationsen nach GRAN. Der Ablauf der Auswertung erfolgt nach dem von KRÖMMELBEIN aufgezeigten Weg [56]. Es werden nur jeweils Meßwerte aus dem vorderen bzw. hinteren Ast der Titrationskurve berücksichtigt. Unsicherheiten, die bei der Auswertung auftreten können und bei einer Fehlerrechnung simuliert werden müssen, liegen nicht wie bei den Näherungsverfahren in der Lage der Meßwerte zum Äquivalenzpunkt. Vielmehr dürften Meßwertgenauigkeit und Meßwert-rundungsfehler einen Einfluß auf die GRANwandlung, die koordinatenvertauschung, den Polynomausgleich und die anschließende Polynomextrapolation ausüben. Es ist deshalb sinnvoll, eine Vielzahl theoretisch berechneter Titrationskurven innerhalb eines definierten Bereiches auszuwerten. Bei den bisherigen GRANAuswertungen wurde nur ein spezielles Konzentrationsverhältnis, in dem meist Δv_R ein vielfaches von v_E darstellte, berücksichtigt [56]. Der Fehler läßt sich auch hier mit einer Verschiebung der Vorlagekonzentration bei konstantem Vorlagevolumen simulieren, wie es bereits mit dem Programm FEHLFOR erreicht wurde. Da die Berechnung der Potentialwerte mit Meßwertgenauigkeit und -rundung erfolgte, ließ sich die Programm-

struktur auf das Programm FEHLGRAN übertragen. Entsprechend wird die maximale und minimale Fehlerabweichung für die Auswertung aus dem vorderen und hinteren Ast der Titrationskurve berechnet. Zusätzlich können die Fehlerkurven in einem Fehlerdiagramm ausgezeichnet werden. Der Endpunkt berechnet sich aus dem Mittelwert der Ergebnisse für Polynom 3 und 4. Für die einzelnen Polynome läßt sich der Endpunkt, der außerhalb des Normierungsbereiches liegt, nur durch Extrapolation und Bestimmung der Schnittstelle mit der Reagenzachse angeben. Dabei ist leicht einzusehen, daß dies zu größeren Ungenauigkeiten führt. Nimmt man eine Kurve an, die in einem definierten Bereich durch eine vorgegebene Anzahl von Meßwertpunkten läuft, so wird ihr Verlauf außerhalb des Bereiches kaum davon eingeschränkt. Aus diesem Grunde ist es erforderlich, den Definitionsbereich für den Polynomausgleich entsprechend scharf zu fassen. Dies an sich wichtige Kriterium wurde bislang für dieses Auswertverfahren nicht untersucht und muß daher allen weiteren Untersuchungen vorangestellt werden.

3. 2. 2. 1. Normierungsgrenze.

Die Einführung der Normierung für nach GRAN gewandelte Meßwerte [56] erleichtert die Festlegung verschiedener Grenzen. Unter Einbeziehung der bei volumetrischen Titrationen angegebenen Normierungsgrenzen von $0,95 > \Delta > 0,05$ wurde zusätzlich noch mit Grenzen von $0,85 > \Delta > 0,15$ und $0,95 > \Delta > 0,01$ die GRANAuswertungen vorgenommen. Die folgenden Fehlerdiagramme zeigen am Beispiel schwacher Säuren die erhaltenen Fehlerkurven (Abb. 43 - 45). Aus systembedingten Gründen mußte auf eine punktuelle Darstellung mit dem Calcomp-Plotter der ZRA Marburg verzichtet werden. Mit dieser Art der Fehlersimulation war es möglich, zu einer repräsentativen Aussage zu gelangen. Der Fehlerkurvenverlauf zeigt für alle drei Fälle eine statistische Verteilung des Fehlers, der hauptsächlich durch die Polynomextrapolation und Meßwertrundung bedingt ist. Mit Vergrößerung der Normierungsgrenze nimmt die statistische Fehlerverteilung ab, das Fehlerband wird kleiner. Gleichzeitig wird erkennbar, daß sich eine gute Genauigkeit nur erzielen läßt, wenn die Normierungsgrenze sehr weit gefaßt wird. Werden Meßpunkte aus dem kritischen Bereich einer Titrationskurve mit in die Auswertung einbezogen, so kann durch die Verringerung des statistischen Fehlers eine Erhöhung des systematischen Fehlers die Folge sein. Die empirisch von KRÖMMELBEIN [56]

FEHLERDIAGRAMME DES GRANVERFAHRENS TYP: SCHWACHE SÄURE

(COULOMETRIE)

nach Optimierung φ 6:5916 pH₀7

CA= 0.000474091 BIS 0.000525909
DVA=1/ 20 VE ELEKTRODENFEHLER F= 0%

VA= 40.00 0,95 > Δ > 0.01

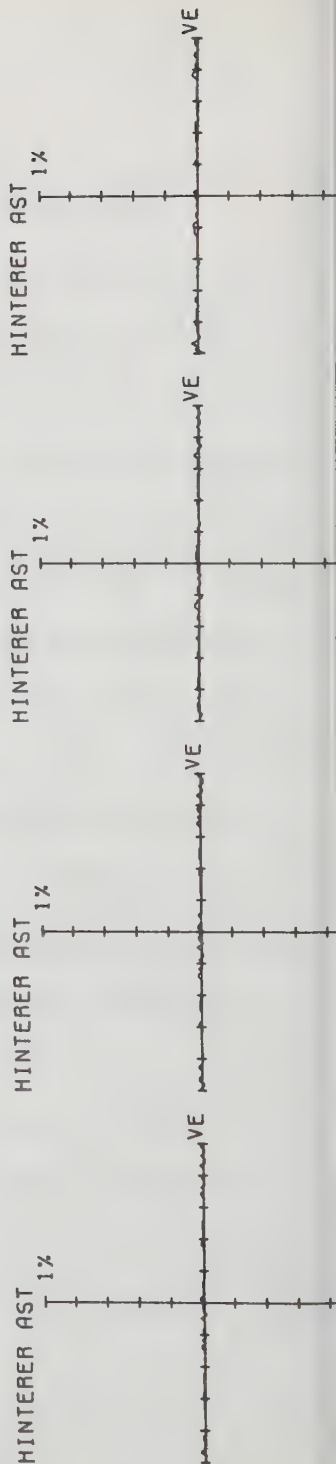
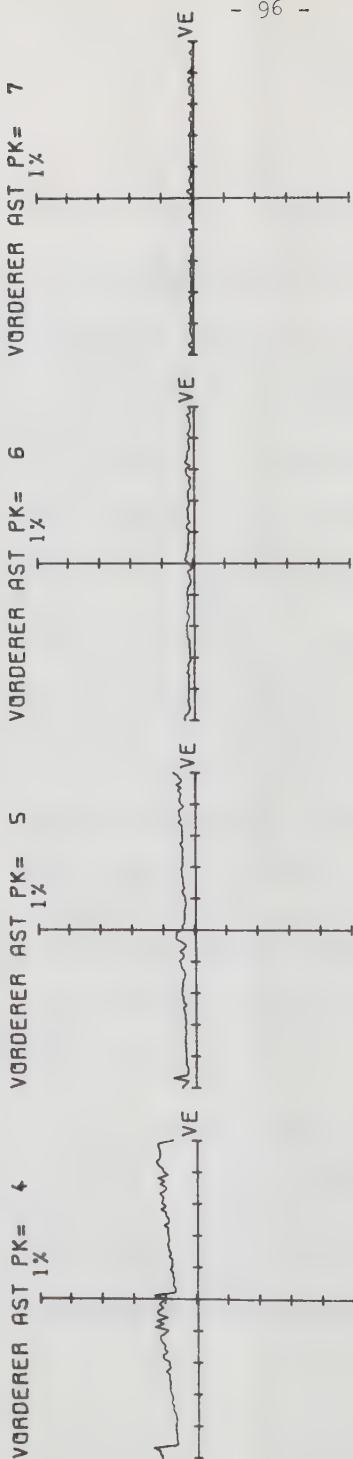


Abb.43

TYP: SCHWACHE SÄURE

CA= 0.000474091 BIS 0.000525909
DVR=1/ 20 VE ELEKTRODENFEHLER F= 0%

nach Optimierung $\varphi:Q$

pH:7

0,95 > Δ > 0,05

VA= 40.00

VORDERER AST PK= 7
1%

VORDERER AST PK= 6
1%

VORDERER AST PK= 5
1%

VORDERER AST PK= 4
1%

HINTERER AST
1%

HINTERER AST
1%

HINTERER AST
1%

HINTERER AST
1%

VE

VE

VE

VE

VE

VE

VE

VE

FEHLERDIAGRAMME DES GRANVERFAHRENS TYP. SCHWACHE SAEURE

(COULOMETRIE)

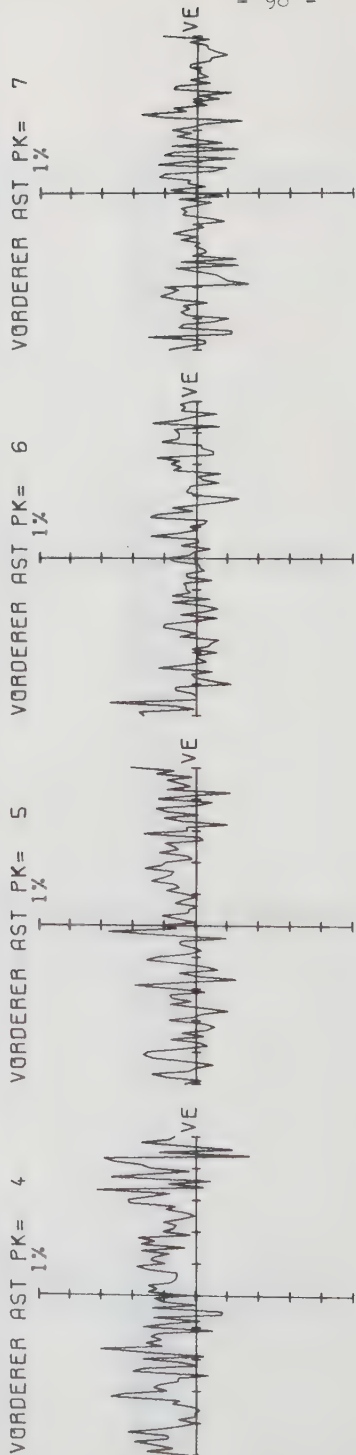
nach Optimierung $q: 0.1$ 6:59:16 pH: 7

CA= 0.000474091 BIS 0.000525909
DVR=1/ 20 VE ELEKTRODENFEHLER F= 0%

VA= 40.00

0.85 > Δ > 0.15

Abb.45



angegebene Normierungsgrenze von $0,95 > \Delta > 0,05$ erwies sich als beste Lösung für die Polynomextrapolation. Aber auch hier läßt sich nicht ganz ausschließen, daß Meßpunkte aus dem kritischen Bereich der Titrationskurve mit in die Auswertung einbezogen werden. Bei falscher Wahl der Titrationsgeschwindigkeitsparameter kann dies zu Abweichungen in der Auswertung führen.

3. 2. 2. 2. Titrationsschrittweite.

Die zum Polynomausgleich benötigten Meßpunkte begrenzen die Titrationsschrittweite mit $\Delta v_R = \frac{1}{10} v_E$ nach oben. Abbildung 46 zeigt die Abhängigkeit der Fehlerbandbreite von der Titrationsschrittweite. Mit Verkleinerung der Schrittweite wird das Fehlerband enger. Dieser Fehler ist bedingt durch die Art der mathematischen Auswertung nach der GRANwandlung. Es empfiehlt sich deshalb, eine Schrittweite von $\Delta v_R = \frac{1}{20} v_E$ für jede Titration einzuhalten.

3. 2. 2. 3. Kinetisch bedingte Potentialübernahmefehler.

Nach KRÖMMELBEIN [56] hat die Titrationsgeschwindigkeit, die von der Schrittweite und der Wartezeit für die Potentialübernahme bestimmt wird, keinen Einfluß auf den nach

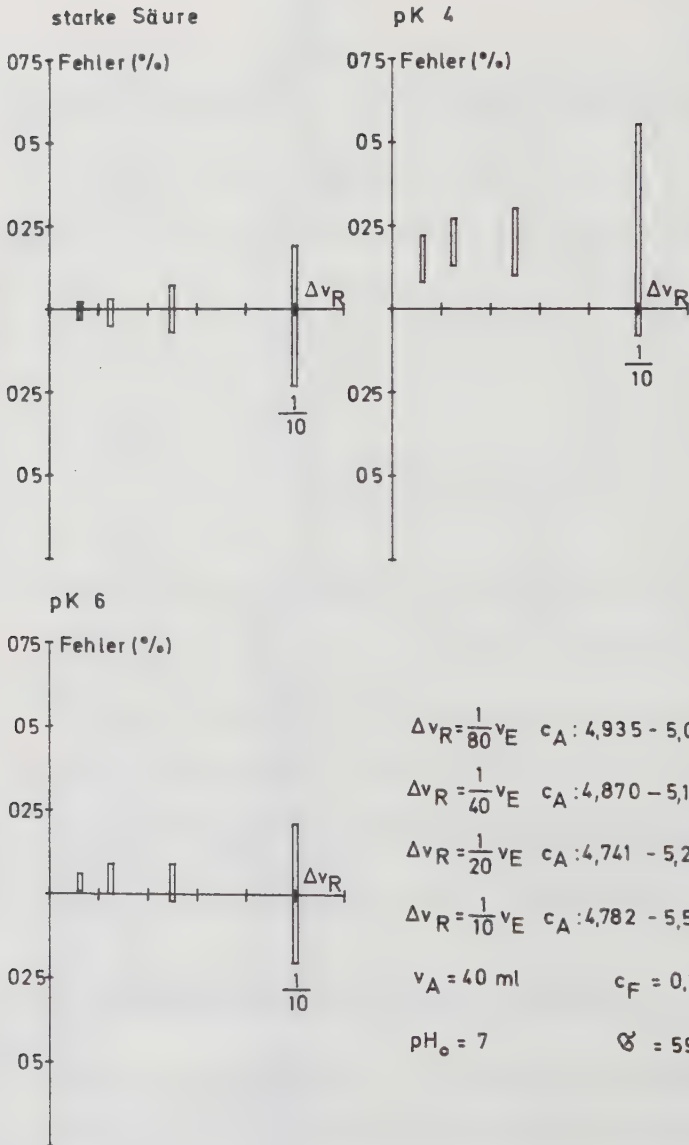


Abb. 46: Fehler in Abhängigkeit von der Titrationsschrittweite
(vorderer Ast - nicht optimiert)

dem GRANverfahren berechneten Endpunkt. Dem kann allein schon wegen der erforderlichen scharfen Fassung der Normierungsgrenze nicht zugestimmt werden. Die Fehlersimulationen unter Berücksichtigung eines angenommenen Systemfehlers von 2 % bzw. 5 % bestätigen dies (Abb. 47). Wird nur das Ergebnis aus dem vorderen Ast betrachtet, so tritt eine leichte positive Fehlerverschiebung auf. Wird die Auswertung über den hinteren Ast vorgenommen, so kann ein systematischer Fehler zu erheblichen Abweichungen führen. Es dürfte daher schwierig sein, aus einer auftretenden Auswertungsdifferenz für den vorderen und hinteren Ast weitere Aussagen abzuleiten.

3. 2. 2. 4. Elektrodenfunktion.

Daneben kann die Auswertungsdifferenz zwischen vorderem und hinterem Ast durch Abweichung der Elektrodensteilheit vom Idealwert, der bei 25°C 59,16 mV beträgt, bedingt sein, wie folgende Fehlerdiagramme zeigen (Abb. 48). Die Lage des Elektrodennullpunktes beeinflusst ebenfalls die Auswertung. Dieser Fehler läßt sich durch eine Optimierungsrechnung, die auch den Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt, weitgehend eliminieren [56]. Aus den pK-Fehlerdiagrammen (Abb. 49) wird ersichtlich, daß sich

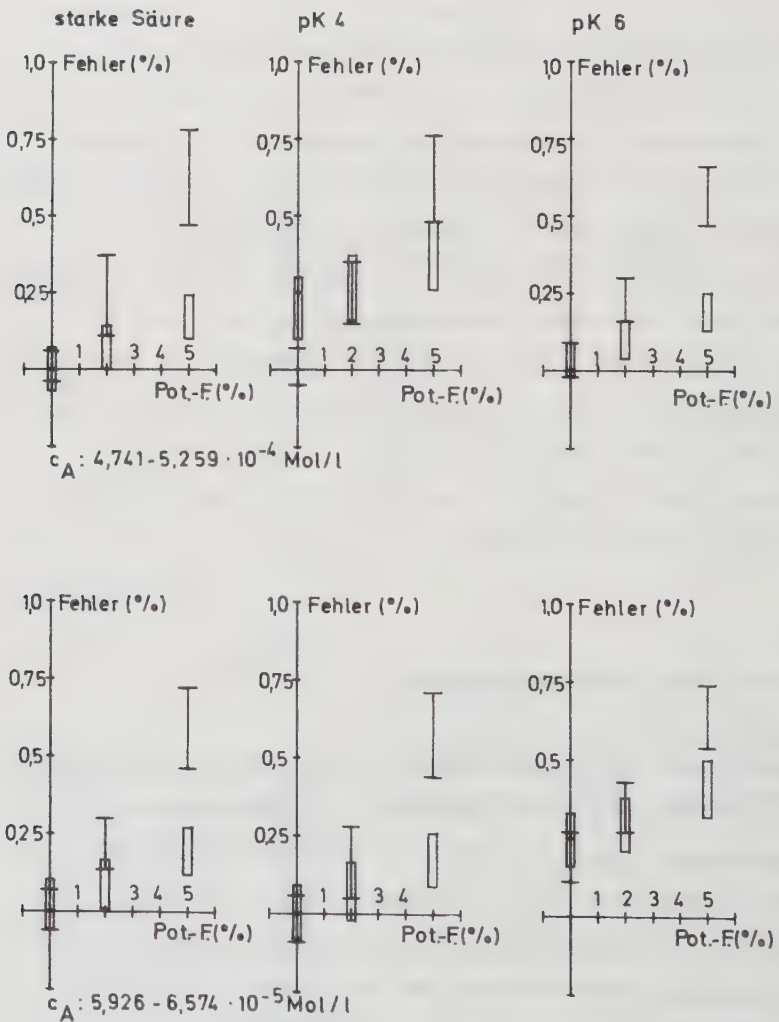


Abb. 47: Fehler in Abhängigkeit vom kinetisch bedingten Potentialübernahmefehler bei der Auswertung coulometrischer Säuretitrationen nach GRAN

□ Ergebnis aus vorderem Ast

┌ Ergebnis aus hinterem Ast

$\Delta v_R = \frac{1}{20} v_E$ $v_A = 40 \text{ ml}$ $\text{pH}_0 = 7$

$\tilde{b} = 59,16 \text{ mV}$

$c_F = 0,1 \text{ Mol/l}$

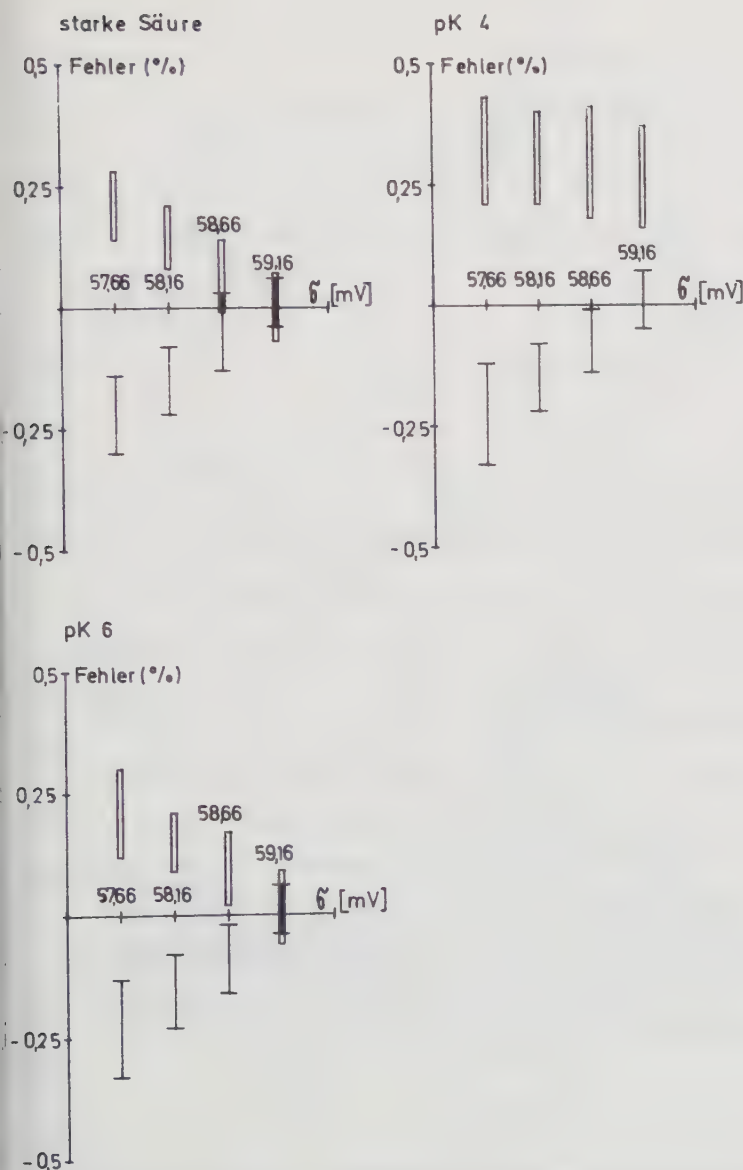


Abb. 48 : Fehler in Abhängigkeit von der Elektrodensteilheit

□ Ergebnis aus vorderem Ast nach Optimierung

■ Ergebnis aus hinterem Ast

$$\Delta v_R = \frac{1}{20} v_E \quad v_A = 40 \text{ ml} \quad \text{pH}_0 = 7 \quad c_A = 4,741 - 5,259 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$$

$$c_F = 0,1 \text{ Mol/l}$$

die Auswertungsgrenze um 1 - 2 pK-Einheiten erweitert und vom Potentialnullpunkt der Elektrode bestimmt wird. Deshalb empfiehlt es sich, bei der Auswertung schwacher Säuren ab pK 4 immer eine Optimierung durchzuführen.

3. 2. 2. 5. Aktivitätskoeffizient.

Obwohl die Vorlagekonzentrationen in der Coulometrie meist unter 0,001 Mol/l liegen, kann der mittlere Aktivitätskoeffizient wegen der erforderlichen Fremdsalzkonzentration nicht mit 1 angenommen werden. Bei der Berechnung theoretischer coulometrischer Titrationskurven betrug die Fremdsalzkonzentration 0,1 Mol/l. Der Einfluß höherer Fremdsalzkonzentrationen konnte wegen der Berechnungsgrenze des mittleren Aktivitätskoeffizienten nicht bei der Fehlersimulation berücksichtigt werden. Das in den pK-Fehlerdiagrammen auftretende Maximum (Abb.49) bei der Auswertung theoretischer Titrationskurven über den vorderen Ast wird durch die Fremdsalzkonzentration hervorgerufen, wie Fehlersimulationen ohne Einbeziehung der Fremdsalzkonzentration zeigten (Abb. 50).

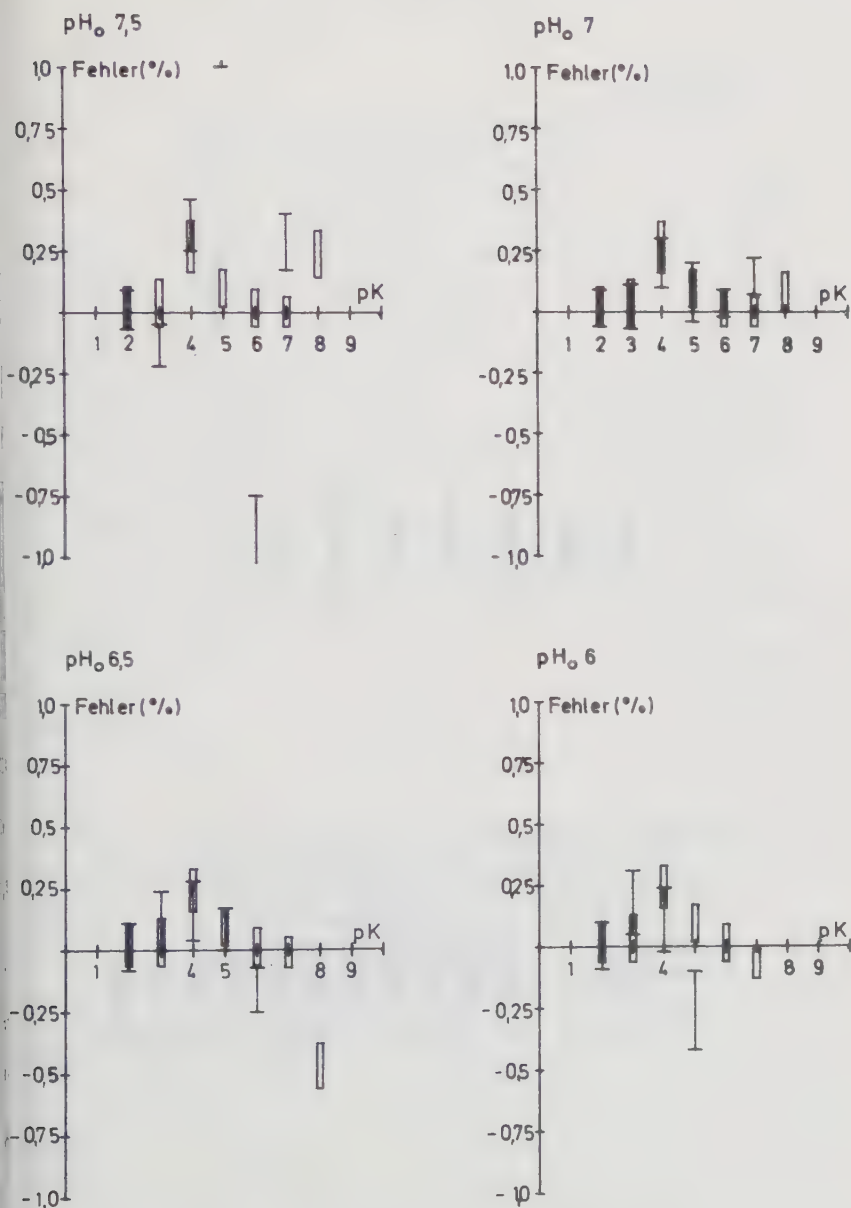


Abb. 49: Fehler in Abhängigkeit vom pK-Wert

für verschiedene pH₀-Werte

I Ergebnis aus vorderem Ast

□ Ergebnis aus vorderem Ast nach Optimierung

$c = 0,1 \text{ Mol/l}$ $\Delta v_R = \frac{1}{20} v_E$ $v_A = 40 \text{ ml}$ $c_A = 4,741 - 5,259 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$ $\bar{v} = 59,16 \text{ mV}$

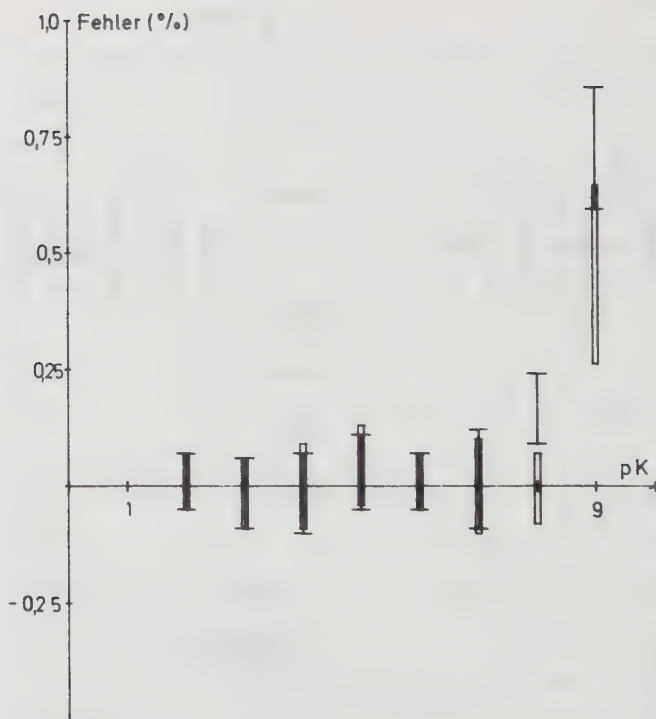


Abb. 50: Fehler in Abhängigkeit vom pK-Wert ohne Berücksichtigung der Fremdsalzkonzentration

$c_F : 0 \text{ Mol/l}$ $c_A : 4,741 - 5,259 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$

$\Delta v_R = 20 \text{ V}$, $v_A = 40 \text{ ml}$, $\text{pH}_0 : 7$, $\delta = 59,16 \text{ mV}$

I Ergebnis aus vorderem Ast

$\square$ Ergebnis aus vorderem Ast nach Optimierung

3. 2. 2. 6. Auswertung von Titrationen starker Säuren und monovalenter Fällungen.

Starke Säuren lassen sich unter optimalen Titrationsbedingungen innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches sowohl über den vorderen als auch den hinteren Ast sehr gut auswerten (Abb. 51). Die Auswertungsgrenzen für Fällungstitrationen, die vom Löslichkeitsprodukt und dem Standardpotential der Elektrode bestimmt werden, lassen sich durch eine Korrektur des Standardpotentials erweitern (Abb. 52 - 54). Bei entsprechender Wahl der Vorlagekonzentration werden bei der Auswertung gute Ergebnisse erzielt.



Abb. 51: Fehler in Abhängigkeit von der Vorlagekonzentration
für coulometrische Titrationen starker Säuren (vorderer Ast)
 $c_F: 0,1 \text{ Mol/l}$ $v_A = 40 \text{ ml}$ $pH_0: 7$ $\tilde{G} = 59,16 \text{ mV}$
 $\square \Delta v_R = \frac{1}{10} v_E$ $\blacksquare \Delta v_R = \frac{1}{20} v_E$

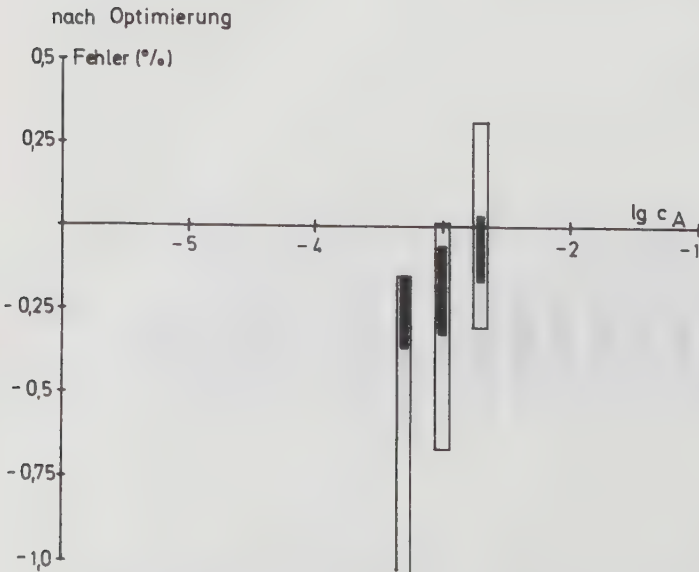
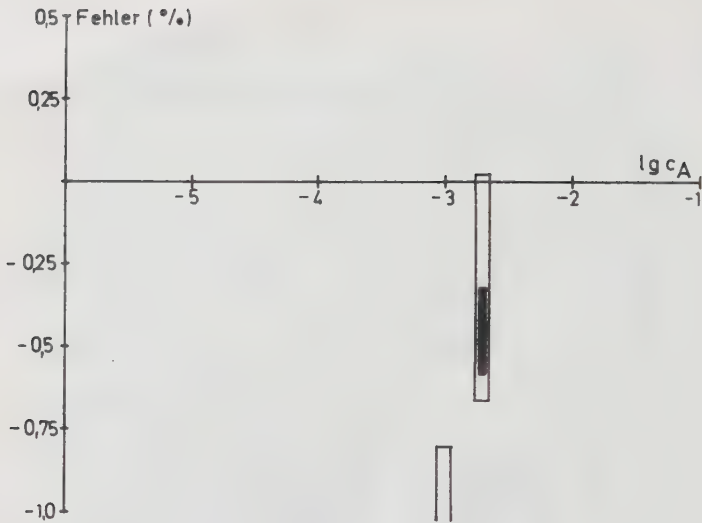


Abb. 52: Fehler in Abhängigkeit von der Vorlagekonzentration
für Fällungstitrationsen (vorderer Ast)
 $pK_1: 10 \quad v_A = 40 \text{ ml} \quad c_F = 0,1 \text{ Mol/l} \quad E_0 = 800 \text{ mV}$
Zeichenerklärung siehe Abb. 51

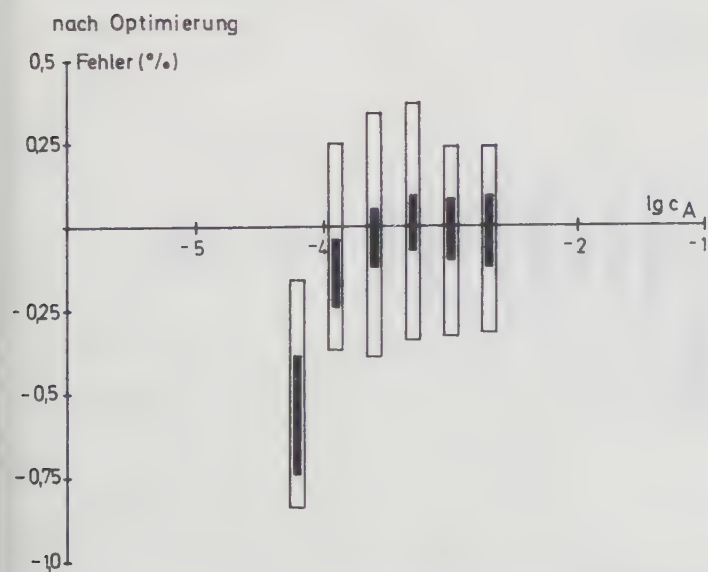
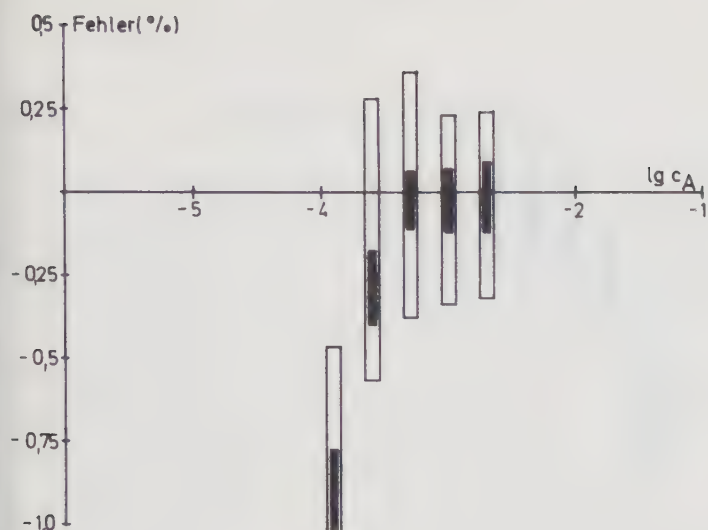


Abb. 53: Fehler in Abhängigkeit von der Vorlagekonzentration für Fällungstitrationen (vorderer Ast)
 $pK_1: 12$ $v_A = 40 \text{ ml}$ $c = 0,1 \text{ Mol/l}$ $E_0 = 800 \text{ mV}$
 Zeichenerklärung siehe Abb. 51

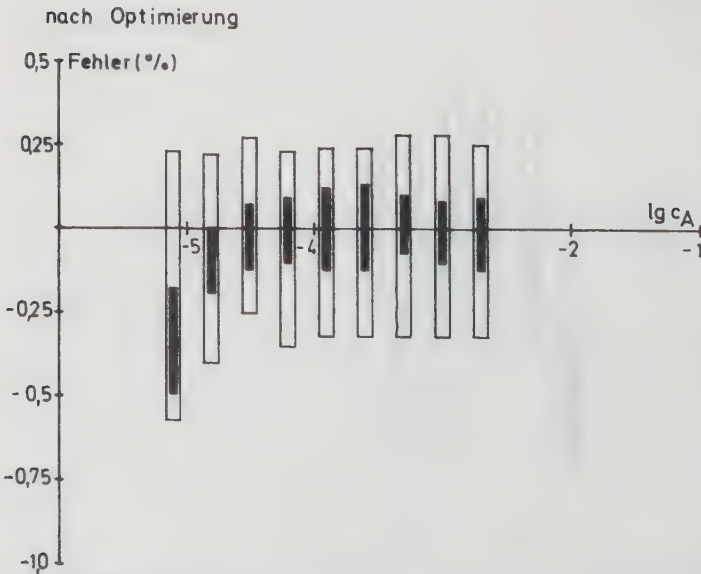
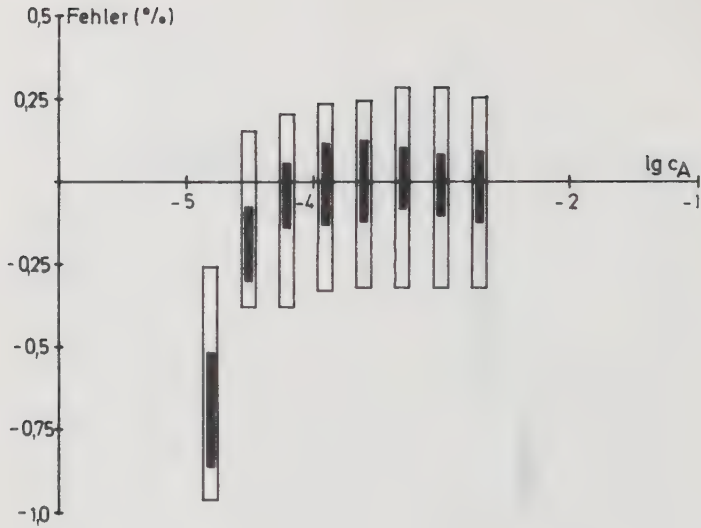


Abb. 54: Fehler in Abhängigkeit von der Vorlagekonzentration für Fällungstitrationsen (vorderer Ast)
 $pK_1: 14$ $v_A = 40 \text{ ml}$ $c_F = 0,1 \text{ Mol/l}$ $E_0 = 800 \text{ mV}$
Zeichenerklärung siehe Abb. 51

3. 2. 2. 7. Auswertung von Titrationen schwacher Säurer.

Am Beispiel der Auswertung schwacher Säuren läßt sich leicht zeigen, daß die Mittelwertbildung der Ergebnisse aus den Polynomen 3 und 4 sinnvoll ist. Abbildung 55 zeigt, daß die Fehlerbänder an gleicher Stelle für die Ergebnisse aus Polynom 3 ein Maximum und aus Polynom 4 ein Minimum durchlaufen. Eine durch die Polynomextrapolation bedingte Verschiebung der Fehlerbänder in den negativen bzw. positiven Bereich läßt sich durch die Mittelwertbildung gut ausgleichen. Eine Auswertung über die wahrscheinlichste Gerade führt dagegen zu einer erheblichen Verschiebung der Fehlerbänder wie bereits von KRÖMMELBEIN diskutiert wurde [56]. Da der Auswertungsfehler weit über 1 % liegt, ist diese Methode, wie sie bereits für coulometrische Titrationen herangezogen wurde [60, 51], nicht geeignet. So dürfte zumindest die von KELLER [51] bei allen Bestimmungen erwähnte "protolytic impurity" zu einem großen Teil darauf zurückzuführen sein. Zusätzlich berücksichtigt er noch die Auswertungsdifferenz aus dem Ergebnis für den vorderen und den hinteren Ast, was recht problematisch sein dürfte, wie bereits gezeigt wurde.

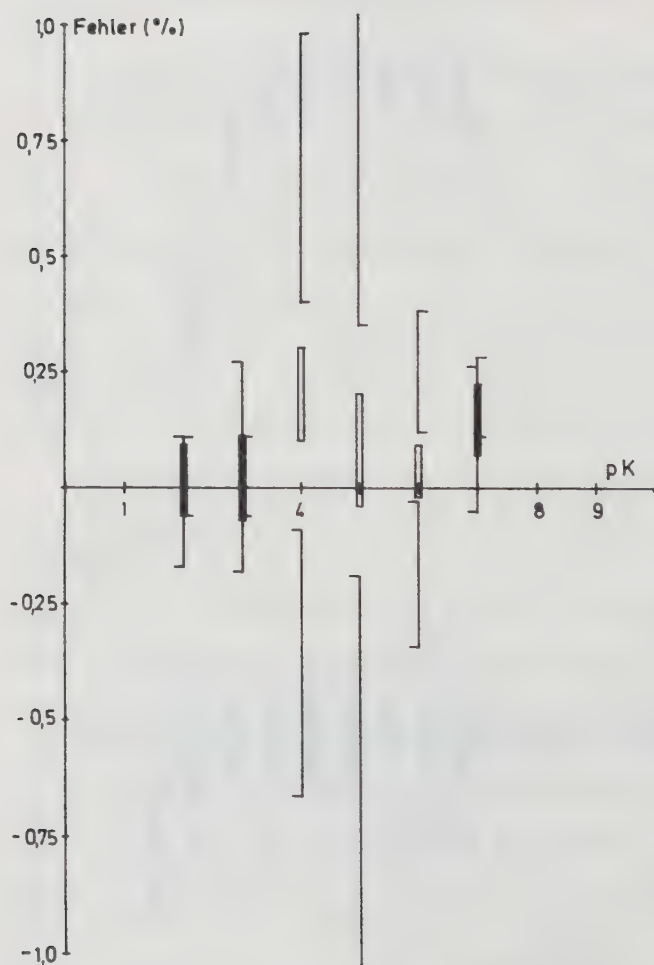


Abb. 55: Fehler in Abhängigkeit vom pK-Wert für den vorderen Ast

[Auswertung über Polynom 3

] Auswertung über Polynom 4

□ Auswertung über Mittelwert

$$c_A: 4,741 - 5,259 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l} \quad v_A: 40 \text{ ml} \quad \Delta v_R: \frac{1}{20} v_E$$

$$pH_0: 7 \quad \tilde{\sigma}: 59,16 \text{ mV} \quad c_F = 0,1 \text{ Mol/l}$$

Die Auswertung schwacher Säuren wird sowohl vom pK der zu titrierenden Substanz als auch von seiner Vorlagekonzentration begrenzt. In den folgenden Konzentrationsfehlerdiagrammen (Abb. 56 - 58) werden die Ergebnisse vor und nach Optimierung für verschiedene pK -Werte gezeigt. Eine Auswertungsgrenze läßt sich wegen der unterschiedlichen Ergebnisse nach der Optimierung in Abhängigkeit vom pK -Wert und der diskutierten Einflüsse des Potentialnullpunktes einer Elektrode nicht geben.

3. 2. 3. Zusammenfassung.

Die theoretischen Untersuchungen haben gezeigt, daß sich mit einer Auswertung nach GRAN auch für coulometrische Titrationsbedingungen eine hohe Genauigkeit erreichen lassen sollte. Inwieweit sich die Koordinatentransformation der Meßwerte und der anschließende Polynomausgleich mit -extrapolation auf die Auswertung praktischer Titrations auswirkt, kann nicht angegeben werden. Vielmehr traten ohne Einbeziehung der Koordinatentransformation in die Auswertung bei der Bestimmung der Nullstelle nach NEWTON-RAPHSON numerische Schwierigkeiten auf. Diese ließen sich zwar durch eine Tangentenextrapolation beheben, die Auswertungsergebnisse zeigten aber fast keine Abweichungen gegenüber den diskutierten Auswertungsergebnissen [24] .

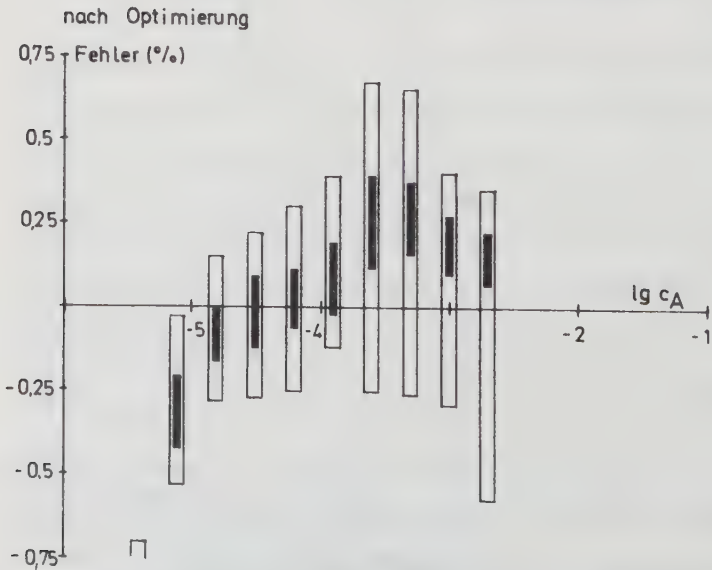
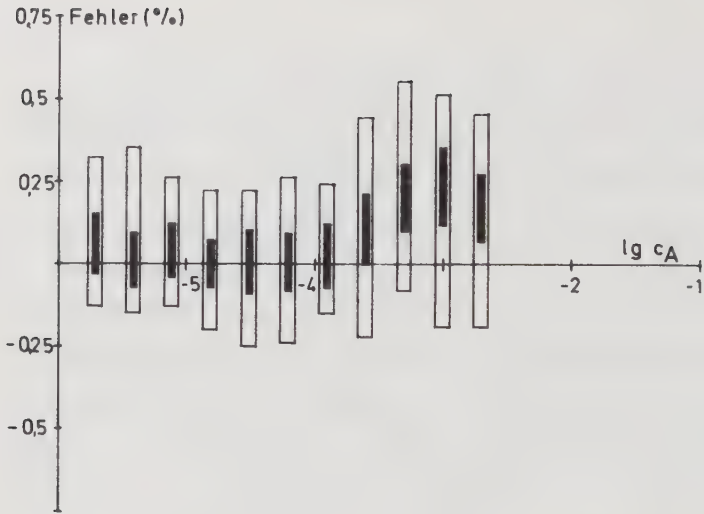


Abb.56: Fehler in Abhängigkeit von der Vorlagekonzentration
für Titrations schwacher Säuren pK_A 4 (vorderer Ast)
 c_F : 0,1 Mol/l v_A = 40ml pH_0 : 7 $\bar{G}$ = 59,16 mV
Zeichenerklärung siehe Abb. 51

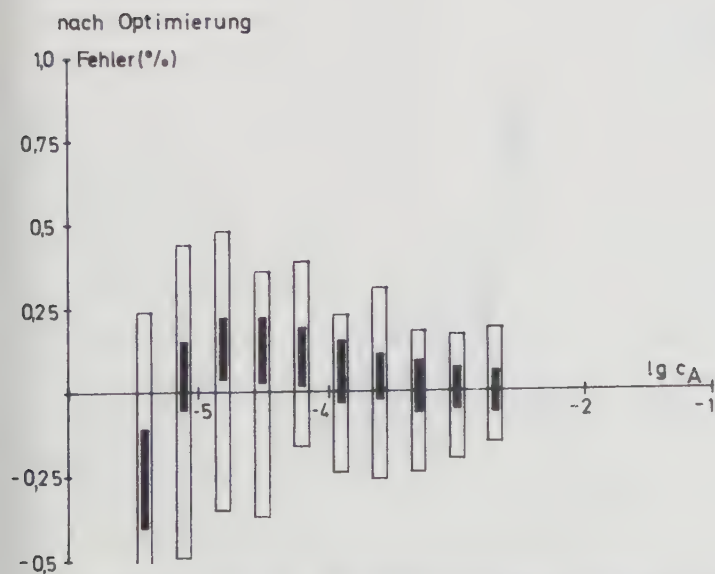
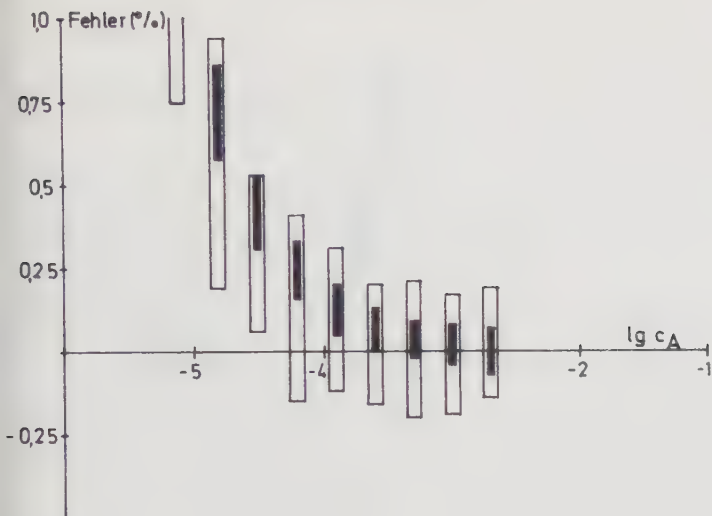


Abb. 57: Fehler in Abhängigkeit von der Vorlagekonzentration
für Titrationen schwacher Säuren pK_6 (vorderer Ast)
 $c_F: 0,1 \text{ Mol/l}$ $v_A = 40 \text{ ml}$ $pH_0: 7$ $\epsilon' = 59,16 \text{ mV}$
Zeichenerklärung siehe Abb. 51

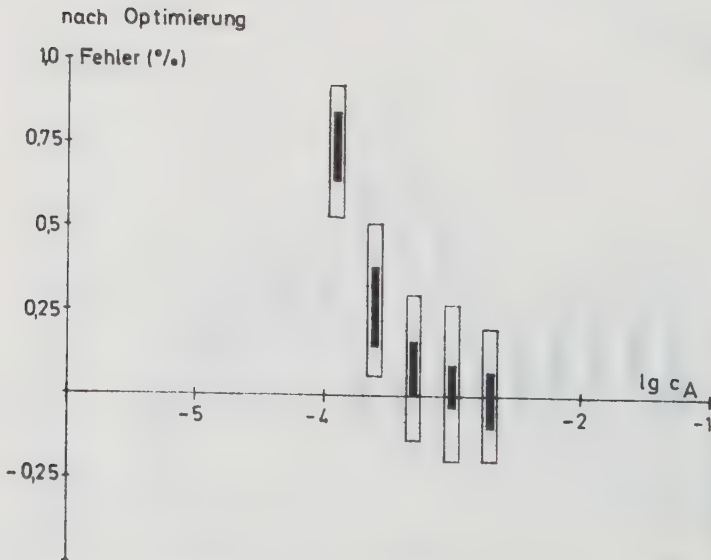
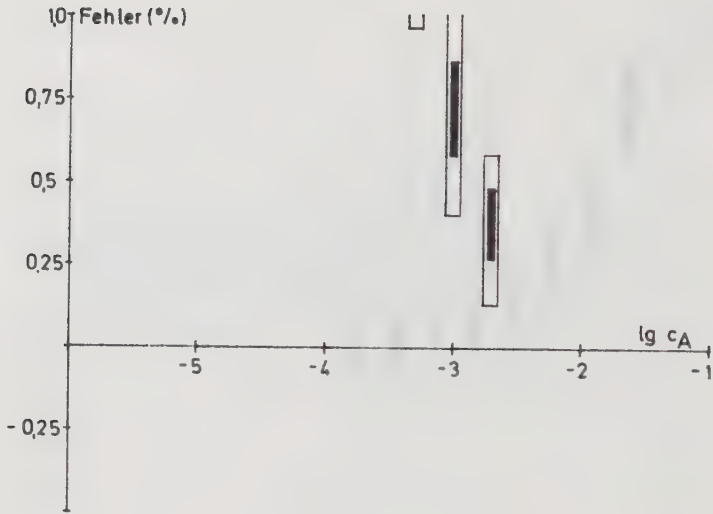


Abb. 58: Fehler in Abhängigkeit von der Vorlagekonzentration
für Titrations schwacher Säuren $pK\ 8$ (vorderer Ast)
 $c_F : 0,1\ \text{Mol/l}$ $v_A = 40\ \text{ml}$ $pH_0 : 7$ $\epsilon = 59,16\ \text{mV}$
Zeichenerklärung siehe Abb. 51

4. Auswertung digitaler amperometrischer Titrationen.

Für Redox titrationen eignen sich auch die voltametrische oder amperometrischen Indikationen. Letztere werden zusammenfassend bei STOCK [70] beschrieben. Eine echte digitale Arbeitsweise wird nicht erwähnt. Bislang sind nur Näherungsberechnungen angegeben worden, die die Linearität der amperometrischen Indikationskurve vor und nach dem Endpunkt voraussetzen und den Endpunkt aus dem Schnittpunkt zweier nach der Methode der kleinsten Summe der Fehlerquadrate erhaltenen Ausgleichsgeraden bestimmen [67]. Da die Linearität einer amperometrischen Titrationskurve nur für kleine Bereiche um den Endpunkt gilt, sollte es möglich sein, unter Berücksichtigung eines größeren Bereiches die beiden Kurvenäste durch Polynome auszugleichen und aus dem Schnittpunkt den Endpunkt zu berechnen. Für den einfachen Fall der Titration einer nicht elektroaktiven Substanz mit einem elektroaktiven Titrans (Bestimmung von Sulfonamiden und Lokalanästhetika über Diazotierungsreaktionen) wurden digitale Titrationskurven mit verschiedenen Polarisierungsspannungen und Wartezeiten aufgenommen. Die Auswertung führte jedoch zu keinen befriedigenden Ergebnissen.

Da die mathematischen Zusammenhänge der biamperometrischen Indikationskurve schon beschrieben worden sind [68] , kann der Endpunkt über eine nichtlineare Regressionsanalyse (Multiparameterausgleichsrechnung) bezüglich der vorgegebenen Meßpunkte berechnet werden. Aber auch mit diesem Verfahren konnten keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden. Es liegt die Vermutung nahe, daß die angegebenen Gleichungen unzulässige Näherungen enthalten. Um diese Annahme zu bestätigen, bedarf es einer umfassenden systematischen Untersuchung der vorliegenden Theorien mit den aus experimentellen biamperometrischen Indikationskurven gewonnenen Daten. Dies liegt jedoch nicht mehr im Rahmen der Arbeit.

5. Bromierung von Aromaten.

Mit der Fehlerbetrachtung für die verschiedenen digitalen Auswertverfahren, die an Hand gerechneter potentiometrischer Titrationskurven vorgenommen worden sind, konnte die Abhängigkeit des Auswertfehlers von den die Titrationsreaktion bestimmenden thermodynamischen Konstanten gezeigt werden. Da der Ablauf einer Titrationsreaktion nicht nur von thermodynamischen, sondern auch von kinetischen Faktoren bestimmt wird, kann unabhängig vom Auswertverfahren ein zusätzlicher Fehler auftreten. So muß z. B. bei Elektronenübertragungsreaktionen und reinen Molekülreaktionen, die nicht so schnell wie einfache Ionenreaktionen (Neutralisation, Fällung) ablaufen, die Arbeitsweise der Kinetik der Reaktion angepaßt werden, um mögliche Fehler auszugleichen. Inwieweit sich dies bei digitaler Arbeitsweise durch entsprechende Wahl der Wartezeiten erreichen läßt, soll am Beispiel coulometrischer Bromierungen aromatischer Systeme eingehender untersucht werden. Durch Bromierungsreaktionen lassen sich viele Arzneimittel, so auch Sulfonamide und Lokalanästhetika bestimmen. Oftmals wird eine quantitative Reaktion erst durch einen definierten Bromüberschuß erreicht. Gerade bei Bestimmungen im Mikro- und Submikrobereich kann diese Arbeitsweise durch die nicht zu vermeidende Bromver-

dampfung zu einem zusätzlichen Fehler führen, wie Voruntersuchungen mit dem Doppelzwischenreagenz Cu^+/Br_2 gezeigt haben [22]. Um bei den folgenden experimentellen Untersuchungen zu einer umfassenderen Aussage zu gelangen, erschien es interessant und wichtig, die Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Sulfonamide und Lokalanaesthetika zu bestimmen. Mit Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten läßt sich die experimentelle Arbeit gezielter durchführen. Naheliegend erschien es auch, die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wegen der einfachen Dosierung des Reagenzes coulometrisch durchzuführen.

In der Literatur sind verschiedene Methoden zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei der aromatischen Bromierung angegeben [3, 11, 16]. So bestimmt FERNANDO die Bromierungsgeschwindigkeitskonstante aus coulometrischen, mit amperometrischer Indikation aufgenommenen Kurven [16]. Nach diesem Verfahren sind nur Substanzen bestimmbar, deren Reaktionsgeschwindigkeitskonstante unter $10^5 \text{ l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ liegen. Ein vom Ansatz und der experimentellen Durchführung relativ einfaches Verfahren wird von BURGESS und LATHAM angegeben [11]. Sie wenden für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Monobromierung die stationary state Methode an. Da mit dieser Methode noch Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von $10^8 \text{ l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt worden sind, wurde ihr der Vorzug gegeben.

5. 1. 1. Bestimmung der Bromierungsgeschwindigkeit mit der stationary state Methode.

Der stationary state Methode liegt das kinetische Gleichgewicht zwischen Brombildung und Bromierung zugrunde. Der bestimmende Schritt ist die Kinetik der Bromierung, da die Kinetik der Brombildung festliegt. Aus der Bromkonzentration, die potentiometrisch bestimmt wird, wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante berechnet. Die Kinetik der Bromerzeugung erfolgt unter Zugrundelegung der Bromid-Bromat-Reaktion nach dem gut gesicherten Zeitgesetz (65) [15], wobei k_4 in der Größenordnung $1 - 9 \cdot 10^3 \text{ Mol}^{-3} \text{ s}^{-1}$ liegt.

$$\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k_4 [\text{BrO}_3^-] [\text{Br}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \quad (65)$$

Für den Fall einer Monobromierungsreaktion erster Ordnung im Hinblick auf Ar und Br_2 gilt

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k_2 [\text{Ar}] [\text{Br}_2] \quad (66)$$

Gilt der stationary state Zustand, so folgt

$$S = k_4 [\text{BrO}_3^-] [\text{Br}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = k_A [\text{Ar}]_A [\text{Br}_2]_A \quad (67)$$

und für eine zweite Substanz

$$S = k_4 [\text{BrO}_3^-] [\text{Br}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = k_B [\text{Ar}]_B [\text{Br}_2]_B \quad (68)$$

Die Bromierungsgeschwindigkeitskonstanten k_A bzw. k_B sind direkt aus der Bromkonzentration bestimmbar, die aus den extrapolierten Meßwerten der Potential-Zeit-Kurven zur Reaktions-Null-Zeit berechnet werden (69, 70).

$$E = E_{\star}^{\ominus} + \frac{59,16}{2} \lg \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]^2} \quad (69)$$

$$\lg k_2 = \lg \frac{S}{[\text{Ar}]} - \frac{E - E_{\star}^{\ominus}}{29,58} - 2 \lg [\text{Br}^-] \quad (70)$$

Die Autoren bestimmten die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sowohl direkt als auch indirekt mit Hilfe einer Bezugssubstanz. Mögliche Fehler, die bei der direkten Methode unter anderem durch die zusätzliche Bestimmung der Brombildungsgeschwindigkeit auftreten können, werden durch die indirekte Methode vermieden. Als Bezugssubstanz wählten sie Phenol und wiesen der relativen Geschwindigkeitskonstanten für die Monobromierung den Wert 1 zu. Wird immer unter gleichen Bedingungen gemessen, d. h. alle in (67) und (68) auftretenden Konzen-

trationen sind bei allen Versuchen gleich, so läßt sich unter Berücksichtigung der Elektrodenfunktionen (71, 72) die relative Reaktionsgeschwindigkeitskonstante direkt aus dem Verhältnis der Potentialwerte zur Bezugssubstanz berechnen (76).

$$E_A = E_{\frac{1}{2}}^{\circ} + \frac{59,16}{2} \lg \frac{[Br_2]_A}{[Br^-]^2} \quad (71)$$

$$E_B = E_{\frac{1}{2}}^{\circ} + \frac{59,16}{2} \lg \frac{[Br_2]_B}{[Br^-]^2} \quad (72)$$

$$E_A - E_B = \frac{59,16}{2} \lg \frac{[Br_2]_A}{[Br_2]_B} \quad (73)$$

$$S = k_A [Ar]_A [Br_2]_A = k_B [Ar]_B [Br_2]_B \quad (74)$$

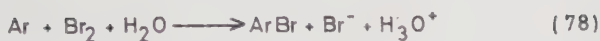
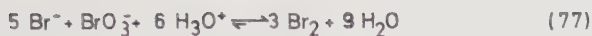
$$\frac{k_B}{k_A} = \frac{[Br_2]_A}{[Br_2]_B} \quad (75)$$

$$\lg \frac{k_B}{k_A} = \frac{2}{59,16} (E_A - E_B) \quad (76)$$

Die von den Autoren gefundenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Monobromierung verschiedener Phenole stimmen mit denen auf andere Weise gefundenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gut überein. Da gerade die Sulfonamide und Lokalanästhetika dibromiert bzw. polybromiert werden, interessiert besonders, inwieweit der Potentialverlauf einer Monobromierungsreaktion von einer beginnenden Dibromierungsreaktion beeinflußt wird und ob man auf einfache Weise die Geschwindigkeitskonstante für die Dibromierung bestimmen kann. Um dies zu untersuchen, wurden die ablaufenden Vorgänge mit einem Rechner simuliert.

5. 1. 2. Berechnung der Potential-Zeit-Kurven.

Ausgehend von den chemischen Reaktionsgleichungen (77 - 79) und den entsprechenden Zeitgesetzen für die Dibromierung (80 - 82) gelangt man zu folgendem Differentialgleichungssystem (83 - 85).



$$\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k_4 [\text{BrO}_3^-] [\text{Br}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \quad (80)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_y [\text{Ar}] [\text{Br}_2] \quad (81)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_z [\text{ArBr}] [\text{Br}_2] \quad (82)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_4 \left([\text{BrO}_3^-] - \frac{x}{3} \right) \left([\text{Br}^-] - \frac{5}{3} x + y + z \right) \left([\text{H}_3\text{O}^+] - 2x + y + z \right)^2 \quad (83)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_y ([\text{Ar}] - y) (x - y) \quad (84)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_z (y - z) (x - y) \quad (85)$$

Für dieses Gleichungssystem konnte keine explizite Lösung, die den Bromierungsablauf im stationary state Zustand beschreibt, gefunden werden. Deshalb wurde zur Lösung die Methode der numerischen Integration angewandt. Um den Ansatz möglichst einfach zu halten, wurden statt der Aktivitäten nur die Konzentrationen berücksichtigt, und die eingesetzte Säure wurde als vollständig dissoziiert angenommen. Die von BURGESS und LATHAM verwandte Schwefelsäure wurde gegen Perchlorsäure ausgetauscht, damit mit den späteren Experimenten Übereinstimmung erzielt werden konnte. Bei der experimentellen Bestimmung der Brombildungsgeschwindigkeit für das Bromid-Bromat-Perchlorsäure-System ergab sich eine lineare Abhängigkeit vom Quadrat der Wasserstoffionenkonzentration.

$$S = f([H_3O^+]^2) \quad (86)$$

Zum Zeitpunkt t und für einen kleinen Zeitraum dt gelten

$$dx = k_4 [BrO_3^-]_t [Br^-]_t [H_3O^+]_t^2 dt \quad (87)$$

$$dy = k_y [Ar]_t [Br_2]_t dt \quad (88)$$

$$dz = k_z [ArBr]_t [Br_2]_t dt \quad (89)$$

Für den Zeitpunkt $t + dt$ ergeben sich somit folgende Konzentrationen:

$$[Br_2]_t + dt = [Br_2]_t + 3dx - dy - dz \quad (90)$$

$$[Br^-]_t + dt = [Br^-]_t - 5dx + dy + dz \quad (91)$$

$$[H_3O^+]_t + dt = [H_3O^+]_t - 6dx + dy + dz \quad (92)$$

$$[BrO_3^-]_t + dt = [BrO_3^-]_t - dx \quad (93)$$

$$[Ar]_t + dt = [Ar]_t - dy \quad (94)$$

$$[ArBr]_t + dt = [ArBr]_t + dy - dz \quad (95)$$

$$[ArBr_2]_t + dt = [ArBr_2]_t + dz \quad (96)$$

Die numerische Integration der Gleichungen (87 - 89) mit einer Schrittweite von 10^{-5} bis 10^{-6} erfolgte im Programm KIN. Die Schrittweite wird durch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bestimmt. Die Anfangskonzentrationen entsprachen denen, die von BURGESS und LATHAM angegeben worden sind ($[BrO_3^-] = 0,01 \text{ Mol/l}$, $[Br^-] = 0,02 \text{ Mol/l}$,

$[H_3O^+] = 0,03 \text{ Mol/l}$, $[Ar] = 0,0004 \text{ Mol/l}$). Dabei liegt aber die Brombildungsgeschwindigkeit für das Bromid-Bromat-Perchlorsäure-System mit $S = 2,36 \cdot 10^{-6} \text{ Mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ wesentlich über der des Schwefelsäure-Bromid-Bromat-Systems ($S = 1,46 \cdot 10^{-6} \text{ Mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Um auch hinsichtlich der Brombildungsgeschwindigkeiten eine Übereinstimmung zu erreichen, wurde die Simulation mit einer Säurekonzentration von $0,024 \text{ Mol/l}$ bei gleichbleibender Bromid-, Bromat- und Aromatenkonzentration durchgeführt. Die Brombildungsgeschwindigkeit liegt mit $S = 1,54 \cdot 10^{-6} \text{ Mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in der Nähe der Brombildungsgeschwindigkeit des Bromid-Bromat-Schwefelsäure-Systems. Der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_4 der Bromid-Bromat-Reaktion wurde der unter Einbeziehung der experimentell bestimmten Brombildungsgeschwindigkeit berechnete Wert zugewiesen. Das Standardpotential der Zelle wurde aus dem Standardpotential der Kalomelelektrode und dem der Platinelektrode für Br_2/Br^- [55] berechnet.

5. 1. 3. Diskussion der Ergebnisse.

Für folgende Fälle wurden die Potential-Zeit-Kurven berechnet:

1. Der Aromat wird monobromiert:

$$k_1 : 10^2 - 10^6 \text{ l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

2. Der Aromat wird dibromiert:

a) $k_1 > k_2$

b) $k_1 = k_2$

c) $k_1 < k_2$

Für die Monobromierung wurden Potential-Zeit-Kurvenscharen erhalten, deren Kurven je Zehnerpotenzänderung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bis zur Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von $k_1 = 10^3 \text{ l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ um 29,58 mV verschoben sind. Dies wird auf Grund der Theorie erwartet. Da die Potentialzeitkurve mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_1 = 10^2 \text{ l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ nicht mehr um 29,58 mV von der mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_1 = 10^3 \text{ l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ verschoben ist, liegt hier die untere Grenze dieser Bestimmungsmethode. Die in Abbildung 59 gezeigten Potentialzeitkurven für eine Säurekonzentration von 0,03 Mol/l unterscheiden sich von denen mit der Säurekonzentration von 0,024 Mol/l durch eine kürzere Reaktionszeit für die Monobromierung und einer Potentialverschiebung der gesamten Kurvenschar um 6,1 mV. Im Potentialverlauf wird das Ende der Monobromierung durch eine von der Reaktionsgeschwindigkeit k_1 abhängige Potentialänderung angezeigt.

SCHNELLE BRÖMIERUNG STATIONARY-STATE-VERFAHREN SIMULIERUNG DER POTENTIAL-ZEIT-KURVE

REAKTIONSGESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN, $K_1 > 10$, $K_2 = 0$

VORGELEGENE PARAMETER, $BRÖMAT = 0.01$ MOL/L, $BRÖMID = 0.02$ MOL/L, $HClO_4 = 0.03$ MOL/L,

$ARÖMAT = 0.0004$ MOL/L,

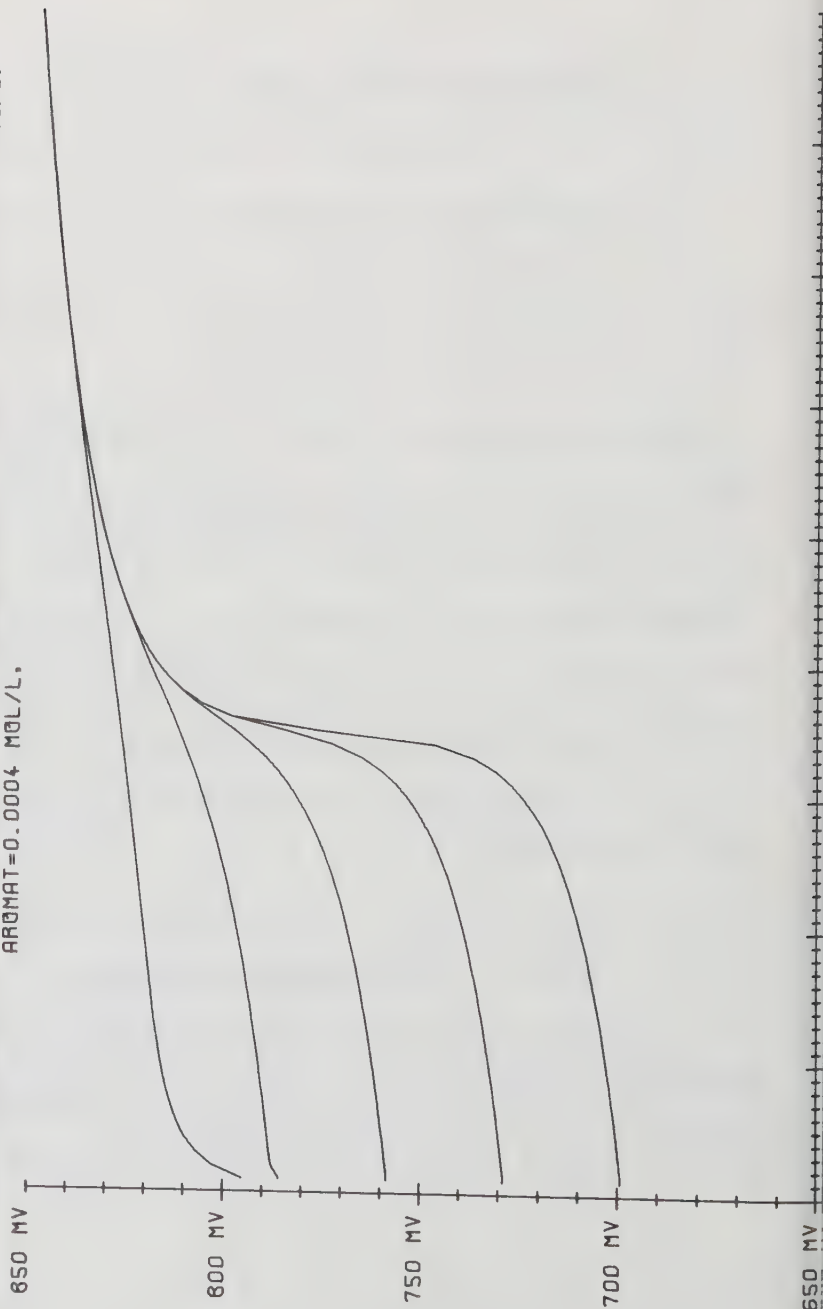


Abb. 59

Läuft gleichzeitig eine Dibromierungsreaktion ab, so ist der Potentialverlauf, wenn $k_1 > k_2$, durch zwei Potential-sprünge gekennzeichnet, wie aus Abbildung 60 für verschiedene Dibromierungskonstanten k_2 bei konstanter Monobromierungskonstanten k_1 ersichtlich wird. Die Größe des Potentialsprunges am Ende der Monobromierung wird von der Differenz der beiden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestimmt. Liegt diese zwei Zehnerpotenzen auseinander, so läßt sich auf Grund des Potentialverlaufes sagen, daß der Dibromierungseinfluß auf die Monobromierung sehr gering ist. Dies wird zusätzlich aus Tabelle 7 deutlich, in der die prozentuale Zunahme des dibromierten Produktes in Abhängigkeit von der Zeit angegeben ist.

Anteil des dibromierten Produktes in Abhängigkeit von $k_1 + k_2$ ($\text{l Mol}^{-1}\text{s}^{-1}$) während der Monobromierung				
t [s]	$10^6 / 10^6$	$10^6 / 10^5$	$10^6 / 10^4$	$10^6 / 10^3$
20	0,8%	0 %	0 %	0 %
40	2,5%	0,3%	0 %	0 %
80	20 %	1,5%	0,3 %	0 %
160	27,8%	9 %	1,5 %	0,3 %
180	33,5%	13 %	4 %	2 %

$k_1 = 4,37 \text{ l Mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, $[\text{BrO}_2] = 0,01\text{m}$, $[\text{Br}^-] = 0,02\text{m}$, $[\text{H}_2\text{O}^+] = 0,03\text{m}$

Tabelle 7

SCHNELLE BRÖMIERUNG STATIONARY-STATE-VERFAHREN SIMULIERUNG DER POTENTIAL-ZEIT-KURVE

REAKTIONSGESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN: $K_1=K_2, K_1>K_2$,

VORGELEGEBENE PARAMETER: $BRÖMAT=0.01$ MOL/L, $BRÖMID=0.02$ MOL/L, $HClO_4=0.03$ MOL/L,

$ARÖMAT=0.0004$ MOL/L,

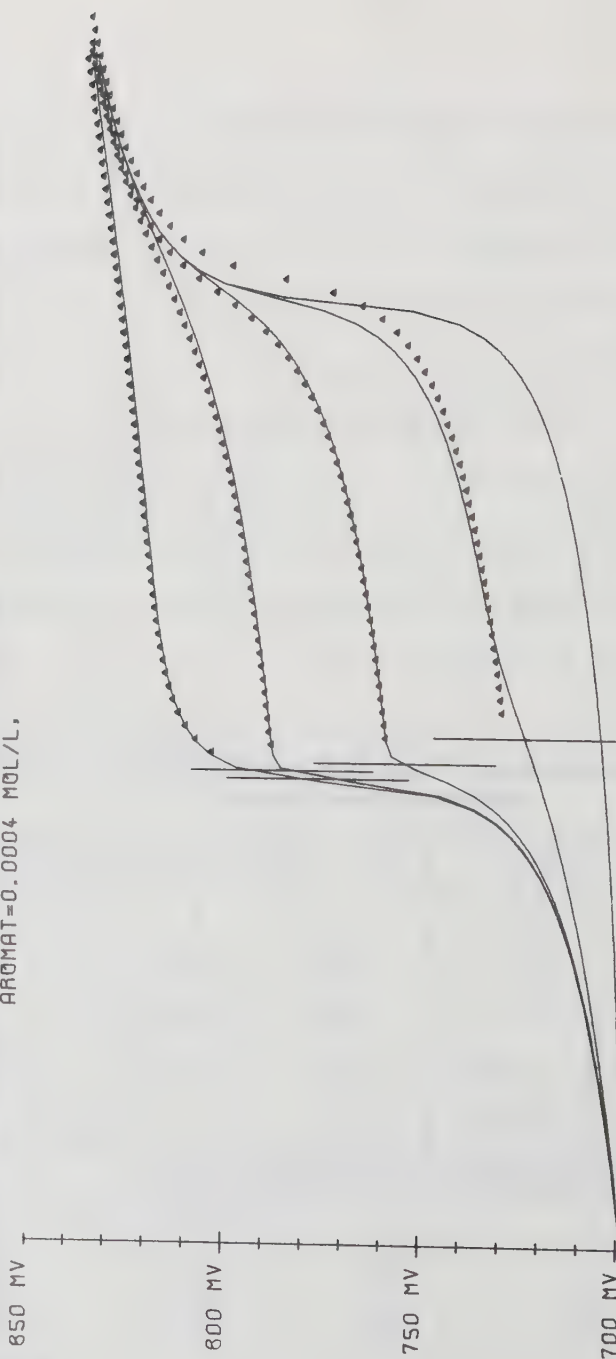


Abb. 60

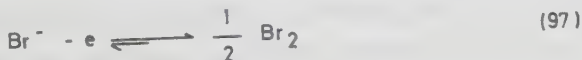
Trotz dieser unterschiedlichen Zunahme des dibromierten Produktes während der Monobromierung, wichen bei der Auswertung die gefundenen Potentialwerte nicht mehr als 1 mV von den theoretischen Potentialwerten für die Monobromierung ab. Es wurden nur Meßwerte im Intervall zwischen 30 und 80 s zur Auswertung herangezogen. Diese Grenzen erwiesen sich am günstigsten für eine Extrapolation auf die Reaktions-Null-Zeit. Wird dieser Zeitbereich nicht eingehalten, so muß mit einem größeren Extrapolationsfehler gerechnet werden, da nur innerhalb eines Intervalls in guter Näherung ein linearer Verlauf der Potential-Zeit-Kurve angenommen werden darf. Ferner werden, wenn das Extrapolationsintervall nach höheren Zeiten verschoben wird, bei der Auswertung zu große Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erhalten. Auf Grund des Potentialverlaufes der Dibromierungsreaktionen, wenn $k_1 > k_2$ ist, lag es nahe zu untersuchen, ob auch mit einem graphischen Endpunktsverfahren die Reaktionszeit für die Monobromierung aus der Potential-Zeit-Kurve ermittelt werden kann, um so einen Bezugspunkt für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_2 zu erhalten. Mit dem Verfahren nach TUBBS [77] ließen sich in sehr guter Übereinstimmung mit der Rechnung das Ende der Reaktionszeit für die Monobromierung aus den Potential-Zeit-Kurven bestimmen. Aus der Größe der Reaktionszeit wird der Einfluß der Dibromierung sehr deutlich.

Durch den gefundenen Endpunkt wurde eine Parallele zur Potentialachse gelegt, auf die unter Berücksichtigung der vorgegebenen Grenzen extrapoliert wurde. Die erhaltenen Potentialwerte wichen nicht mehr als 1 mV von denen, die für die Monobromierung berechnet wurden, ab. Die Abweichung nahm zu, wenn die beiden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten weniger als zwei Zehnerpotenzen auseinanderlagen. So betrugen sie, wenn die Differenz der beiden Geschwindigkeitskonstanten eine Zehnerpotenz beträgt, 5 mV. Sind die beiden Geschwindigkeitskonstanten gleich, tritt erst am Ende der Dibromierung ein Potentialsprung auf. Der Potentialverlauf der Dibromierung ist fast dem der Monobromierung gleich, wenn die Differenz der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten größer oder gleich zwei Zehnerpotenzen ist, wie zusätzlich in Abbildung 60 gezeigt wird. Es wurden Monobromierungskurven nach Ermittlung der Reaktionszeit für die Monobromierung der Dibromierung überlagert. Bei der Reaktion, bei der die Geschwindigkeitskonstanten nur eine Zehnerpotenz auseinanderliegen, wird keine gute Überlagerung erreicht. Dies wird durch die vorzeitig beginnende Dibromierung hervorgerufen. Aus der unterschiedlichen Gesamtreaktionszeit wird ferner deutlich, daß eine auf dieser Kinetik basierende quantitative Bestimmung mit Methylorange als Indikator nicht allgemein anwendbar ist [10]. Für die denkbare Möglichkeit, daß bei Dibromierungsreaktionen

erst nach der Monobromierung eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit auftritt, konnten aus den gerechneten Potential-Zeit-Kurven keine Informationen über die Größe der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Dibromierung erhalten werden, da erst am Ende der Dibromierungsreaktion eine Änderung im Potentialverlauf auftrat. Die Dibromierung beeinflusst in soweit die Monobromierung, als die gefundenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten eine schnellere Monobromierung vortäuschen. Durch die Simulation der Bromierung nach der stationary state Methode konnte empirisch ein Weg zur Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Dibromierung gefunden werden.

5. 1. 4. Coulometrische Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Wie anfangs erwähnt und beschrieben [16], sollte es möglich sein, einen stationary state Zustand durch coulometrische Bromerzeugung zu erhalten. Der coulometrischen Bromerzeugung liegt folgende Reaktionsgleichung zugrunde:



und es gilt weiter

$$1 \text{ mAs} \approx \frac{1}{96500} \cdot 10^{-3} \text{ Äquivalente} \quad (98)$$

$$1 \text{ mAs} \approx 0,51896 \cdot 10^{-8} \text{ Mol} \quad (99)$$

In einem Volumen von 20 ml werden erzeugt:

$$1 \text{ mAs} \approx \frac{0,51896 \cdot 10^{-8} \text{ Mol}}{20 \text{ ml}} \quad (100)$$

Bei der Stromstärke von 1 mA errechnet sich die Brombildungsgeschwindigkeit zu $2,5948 \cdot 10^{-7} \text{ Mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Entsprechend ist die Konzentration des zu untersuchenden Aromaten mit 10^{-4} Mol/l zu wählen. Von der theoretischen Seite kann der stationary state Zustand auch coulometrisch erreicht werden. Bei Messungen, denen die berechneten Größen zugrunde lagen, mußte festgestellt werden, daß keine reproduzierbaren Potential-Zeit-Kurven erhalten wurden. Auch Veränderung der Rührgeschwindigkeit und der Elektrodenfläche konnten obiges Ergebnis nicht verändern. Der stationary state Zustand wurde nicht erreicht. Dies ist auch verständlich: während im Bromid-Bromat-System während der Reaktion in der gesamten Lösung Brom gebildet wird, wird bei der Coulometrie das Brom an einem definierten Ort in der Lösung erzeugt. Es muß somit ein Bromkonzentrations-

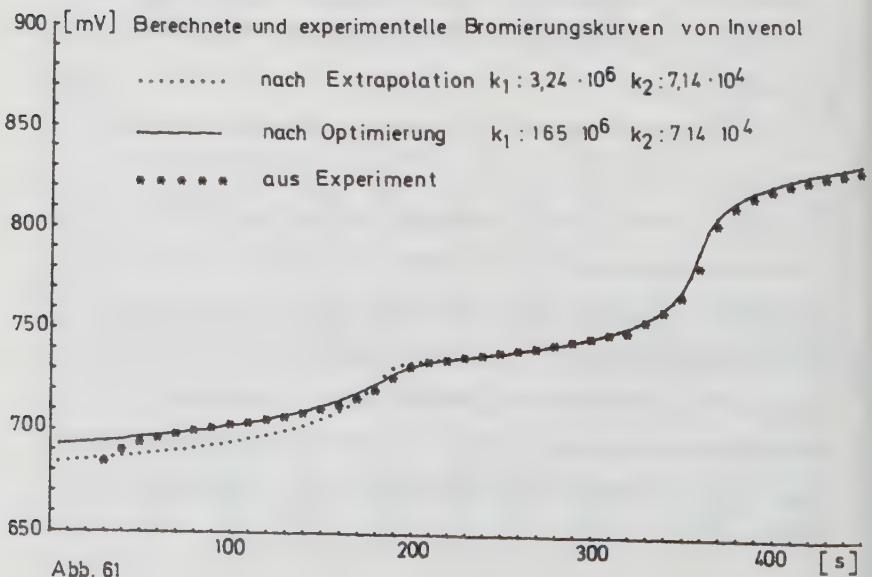
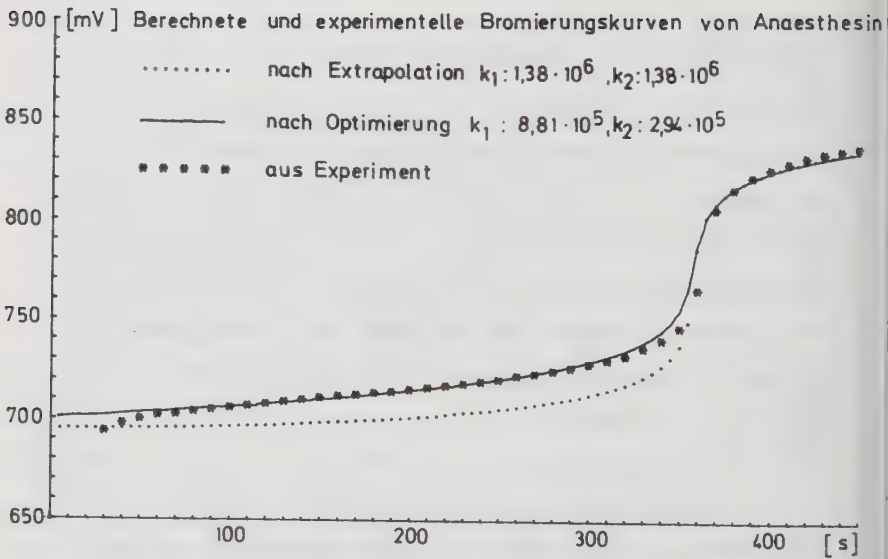
gefälle auftreten. An der Generatorelektrode, der Stelle mit hoher Bromkonzentration, läuft sicher die Bromierung schneller ab als an Stellen mit niedriger Bromkonzentration. Ein stationary state Zustand kann sich folglich überhaupt nicht einstellen. Es dürfte daher sehr fragwürdig sein, mit einer coulometrischen Methode Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten schneller Reaktionen, wie sie auch schon beschrieben worden sind [16], zu bestimmen.

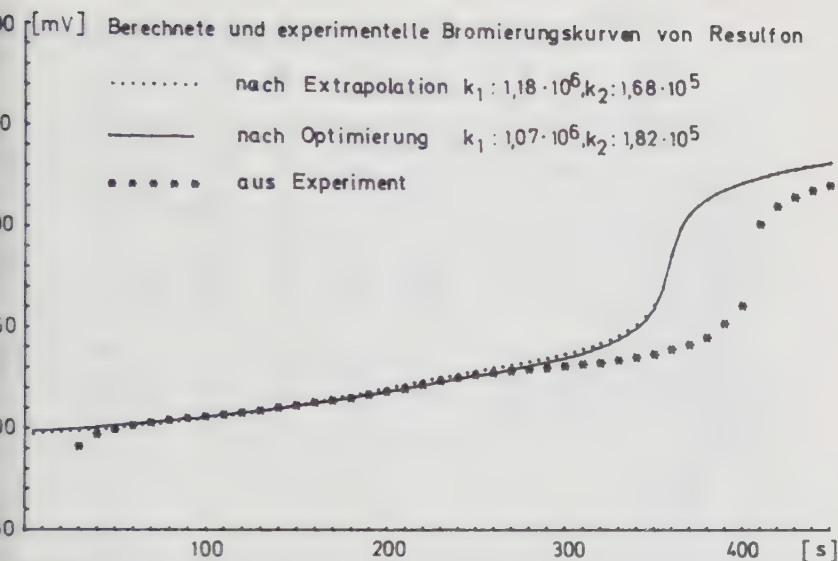
5. 1. 5. Diskussion der experimentell erhaltenen Ergebnisse.

Für eine Reihe von Sulfonamiden, Antidiabetika und Lokalanaesthetika wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten vermessen. Sie sind neben den auf die Monobromierung von Phenol bezogenen relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Tabelle 8 aufgeführt. Um die durch die Potentialextrapolation erhaltenen Ergebnisse zu überprüfen, wurden die experimentellen Potential-Zeit-Dibromierungs-Kurven mit berechneten verglichen. Dabei mußte festgestellt werden, daß teilweise durch eine anfangs zu langsam erfolgende Potentialeinstellung eine schnellere Monobromierung vorgetäuscht wurde. Ist der Beginn der Dibromierung nicht aus dem Potential-Zeit-Kurvenverlauf erkennbar, so darf die Dibromierungskonstante nur als Näherungswert angenommen werden. Um diese

Substanz	extrapoliertes Potential(mV)			k _{rel} bezogen auf Phenol		k ₁ (lMol ⁻¹ s ⁻¹)	k ₂ (lMol ⁻¹ s ⁻¹)	k ₃ (lMol ⁻¹ s ⁻¹)
	1.Stufe	2.Stufe	3.Stufe	1.Stufe	2.Stufe			
Novocain	721,5	736,0		0,0462	0,0128	1,75 10 ⁵	4,84 10 ⁴	
	721,5	739,0		0,0462	0,0118	1,75 10 ⁵	4,48 10 ⁴	
Prontalbin	709,0	737,0		0,122	0,0138	4,62 10 ⁵	5,23 10 ⁴	
	712,0	739,0		0,0968	0,0118	3,66 10 ⁵	4,48 10 ⁴	
Euvernil	703,0	741,0		0,195	0,0101	7,38 10 ⁵	3,83 10 ⁴	
	700,0	740,5		0,246	0,0105	9,32 10 ⁵	3,98 10 ⁴	
Resulfon	698,0	722,0		0,288	0,0444	1,09 10 ⁶	1,68 10 ⁵	
	697,0	722,0		0,311	0,0444	1,18 10 ⁶	1,68 10 ⁵	
Anaesthesin	695,0	695,0		0,364	0,364	1,38 10 ⁶	1,38 10 ⁶	
Elkosin	690,0	725,5		0,536	0,0338	2,03 10 ⁶	1,28 10 ⁵	
	690,0	725,5		0,536	0,0338	2,03 10 ⁶	1,28 10 ⁵	
Ivend	683,0	733,5		0,925	0,0182	3,50 10 ⁶	6,87 10 ⁴	
	684,0	733,0		0,856	0,0189	3,24 10 ⁶	7,14 10 ⁴	
Phenol	682,0			1,00		3,78 10 ⁶		
Eleudron	648,0	679,0	679,0	14,1	1,26	5,34 10 ⁷	4,78 10 ⁶	4,78 10 ⁶
	648,0	679,0	679,0	14,1	1,26	5,34 10 ⁷	4,78 10 ⁶	4,78 10 ⁶
Sulfamerazin	682,0	707,0	781,0	1,00	0,143	3,78 10 ⁶	5,04 10 ⁵	1,70 10 ³
	680,0	705,0	780,0	1,17	0,167	4,42 10 ⁶	6,31 10 ⁵	1,84 10 ³

Unsicherheiten zu vermeiden, wurde mit den durch lineare Extrapolation erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten eine Optimierungsrechnung im Programm KINAUS durchgeführt. Die Optimierung wurde abgebrochen, wenn ausgesuchte Potentialwerte der experimentellen und der berechneten Kurve nur noch um einen vorgegebenen Sollwert voneinander abwichen. Am Beispiel der abgebildeten experimentellen und berechneten Bromierungskurven für Invenol und Anaesthesin wird der Vorteil und die Notwendigkeit der Optimierungsrechnung sehr deutlich. Durch diese Rechnung werden auch Fehler, die bei der Berechnung der Dibromierungskonstanten nach der Extrapolation durch die gleich gebliebenen Anfangskonzentrationen gemacht werden, ausgeglichen (Abb. 61). Ferner kann durch den Vergleich zwischen berechneter und experimenteller Potential-Zeit-Kurve eine Aussage über eine mögliche Folgereaktion oder über eine anders ablaufende Kinetik getroffen werden. So konnten bei der Vermessung von Pantocain, Salicain und Cornecain keine Übereinstimmung mit den berechneten Potential-Zeit-Kurven erhalten werden. Der Einfluß einer Folgereaktion macht sich durch eine zunehmende Abweichung der experimentellen von den berechneten Potentialwerten während der Dibromierung bemerkbar, wie am Beispiel von Resulfon gezeigt wird (Abb. 62). Für diese Substanz werden je nach Reaktionsbedingungen 2 bzw. 3 Mol Brom verbraucht [7].





Auch bei Elkosin, Euvernil, Prontalbin und Novocain ist eine Abweichung im Dibromierungsverlauf von dem berechneten Kurvenverlauf zu beobachten. In folgender Tabelle (9) sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit denen nach der Optimierung erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im Bromid-Bromat-Perchlorsäure-System aufgeführt. Aus den erhaltenen Daten wird der unterschiedliche Einfluß der Substituenten auf die Bromierungsreaktion gut ersichtlich.

Substanz	nach Rechnerauswertung									
	extrap. Pot. (mV)		Anzahl d. Optim.	Potential (mV)		k ₁ [l Mol ⁻¹ s ⁻¹]	k ₂ [l Mol ⁻¹ s ⁻¹]	k ₁ [l Mol ⁻¹ s ⁻¹]	k ₂ [l Mol ⁻¹ s ⁻¹]	
	1. Stufe	2. Stufe		1. Stufe	2. Stufe					
Novocain	721,5	738,0	1	720,5	739,0	1,75 · 10 ⁵	4,84 · 10 ⁴	1,89 · 10 ⁵	4,48 · 10 ⁴	
	721,5	739,0	1	719,6	737,3	1,75 · 10 ⁵	4,48 · 10 ⁴	2,03 · 10 ⁵	5,13 · 10 ⁴	
Prontalbin	709,0	737,0	1	711,6	738,1	4,62 · 10 ⁵	5,23 · 10 ⁴	3,78 · 10 ⁵	4,80 · 10 ⁴	
	712,0	739,0	-	712,0	739,0	3,66 · 10 ⁵	4,48 · 10 ⁴	3,66 · 10 ⁵	4,48 · 10 ⁴	
Euvernil	703,0	741,0	1	703,0	738,9	7,38 · 10 ⁵	3,83 · 10 ⁴	7,38 · 10 ⁵	4,51 · 10 ⁴	
	700,0	740,5	1	701,0	737,4	9,32 · 10 ⁵	3,98 · 10 ⁴	8,62 · 10 ⁵	5,07 · 10 ⁴	
Resulfon	698,0	722,0	1	697,7	721,5	1,09 · 10 ⁶	1,68 · 10 ⁵	1,11 · 10 ⁶	1,75 · 10 ⁵	
	697,0	722,0	2	698,3	721,0	1,18 · 10 ⁶	1,68 · 10 ⁵	1,07 · 10 ⁶	1,82 · 10 ⁵	
Anaesthesin	695,0	695,0	4	700,7	714,8	1,38 · 10 ⁶	1,38 · 10 ⁶	8,81 · 10 ⁵	2,94 · 10 ⁵	
	690,0	725,5	1	691,3	723,2	2,03 · 10 ⁶	1,28 · 10 ⁵	1,83 · 10 ⁶	153 · 10 ⁵	
Elkosin	690,0	725,5	1	691,3	723,2	2,03 · 10 ⁶	1,28 · 10 ⁵	1,84 · 10 ⁶	153 · 10 ⁵	
	683,0	733,5	1	689,1	732,9	3,50 · 10 ⁶	6,87 · 10 ⁴	2,18 · 10 ⁶	7,21 · 10 ⁴	
Invenol	684,0	733,0	2	692,7	733,0	3,24 · 10 ⁶	7,14 · 10 ⁴	1,65 · 10 ⁶	7,14 · 10 ⁴	

Tabelle 9

6. Digitale coulometrische Titrationen.

Die Ergebnisse aus den Fehlersimulationen lassen für digitale coulometrische Titrationen eine hohe Genauigkeit erwarten. Da neben dem maximalen Auswertfehler, der, wie gezeigt werden konnte, von verschiedenen Parametern abhängt, die Genauigkeit und Konstanz der Stromstärke und der Taktzeiten berücksichtigt werden muß, erscheint es sinnvoll, nur den möglichen maximalen Fehler abzuschätzen. Bezieht man die angegebene Toleranz von 0,1 % sowohl für die Stromstärke als auch für die Taktzeiten mit ein, so dürften digitale coulometrische Titrationen bei einer Auswertung nach dem GRANverfahren oder dem FORTUIN-KELLER-RICHTER-Verfahren mit einer Genauigkeit von unter 1 % durchführbar sein.

Bei der praktischen Überprüfung wurde am Beispiel von

Säure-Base - Titrationen,

Fällungstitrationen,

Redox titrationen und

Bromierungstitrationen

versucht, optimale Titrationsbedingungen einzuhalten. Um Fehler bei der Meßwertübernahme gering zu halten, wurden während der Titration, wenn erforderlich, entsprechend längere Wartezeiten manuell vorgewählt. Deshalb wäre für

einen Routinebetrieb die Kopplung des Systems mit einem Gleichgewichtstitrator [69] zu erwägen. Um Schwierigkeiten in der elektrochemischen Reaktion, die von der Elektrolytzusammensetzung, von den verwendeten Generatorelektroden und ihrer Stromdichte abhängt, zu vermeiden, wurden nur Reaktionen, die mit 100 % Stromausbeute ablaufen, aus der Literatur übernommen. Da die Titrationsen teilweise manuell gesteuert und ausgewertet werden mußten, erschien es sinnvoll, nur die Methode als solche zu prüfen und auf eine statistische Fehlerbetrachtung zu verzichten. Eine statistische Aussage sollte erst getroffen werden, wenn das Titrationssystem rechnergesteuert mit eventuell angeschlossenen Probenwechsler arbeitet. So dürfte sich bei einem automatischen Betrieb die Titrationszeit erheblich verkürzen, da sowohl der Titrationsablauf als auch die Berechnung der Endpunkte vom Rechner gesteuert werden könnten. Die Auswertung der digitalen Titrationsen erfolgte mit dem Programm FORTUIN-KELLER-RICHTER auf einem Kleinrechner oder nach Übertragen der Meßwerte auf einen Datenträger mit dem Programm GRANCOU auf dem Großrechner.

6. 1. Acidimetrie.

Für Säure- und Base-Titrationsen mit coulometrisch erzeugten H_3O^+ oder OH^- sind eine Vielzahl von Vorschriften angegeben worden. Sie unterscheiden sich hauptsächlich in der Elektrolytwahl und -konzentration (Tab. 10).

Elektrolyt	Konzentration in Mol/l	erzeugtes Reagenz		Literatur- stelle
		H_3O^+	OH^-	
Na_2SO_4	0,2 - 1	+	+	[2,29,31 76,88]
$\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{KBr}$	0,2 - 0,7/0,04		+	[61]
NaBr	0,15-0,6		+	[28]
$\text{Na-Naphthalen-2-sulfonat}$	0,1		+	[43]
KCl	0,01-gesättigt		+	[27]
MgSO_4	1	+		[31]
NaClO_4	6-8	+		[14]
LiClO_4 (Aceton)	3	+		[14]

Tabelle 10

Als besonders interessant erschien der Na_2SO_4 -Elektrolyt, da sich mit diesem sowohl Säure- als auch Base-Titrationsen in getrennten Zellen mit 100 % Stromausbeute durchführen

lassen [1]. In Anlehnung an LINGANE [61] wurde mit einer Konzentration von 0,5 Mol/l gearbeitet. Um den vorhandenen Säureanteil zu neutralisieren, ging jeder Titration eine Blindtitration voraus. Zur Trennung von Anoden- und Kathodenraum reichte die Verwendung eines Stromschlüssels, der beidseitig mit Glasfritten verschlossen war und auch den Arbeitselektrolyten enthielt, nicht aus. Es traten in Abhängigkeit von der Titrationsdauer negative Verfälschungen im Titrationsergebnis um bis zu 4 % auf, obwohl die Flüssigkeitsspiegel der beiden Zellen sich auf gleichem Niveau befanden. Der fehlende Anteil konnte photometrisch in der Lösung der Salzbrücke nachgewiesen werden. Diese Diffusionsvorgänge wurden bei der Verwendung einer 0,5 m Na_2SO_4 / 4 % Agar-Agar-Brücke nicht mehr beobachtet. Unter diesen Bedingungen ließen sich für einen weiten Einwaagebereich sehr gut starke und schwache Säuren bestimmen (Tab. 11 - 12).

Die Ergebnisse der GRANAuswertungen zeigen, daß der Einfluß der hohen Fremdsalzkonzentration durch die Polynomauswertung weitgehend gut ausgeglichen wird. Inwieweit die relativ großen Schwankungen in den Ergebnissen für schwache Säuren bei niedrigen Vorlagekonzentrationen auf die hohe Fremdsalzkonzentration zurückzuführen sind, läßt sich nicht angeben, da eine theoretische Untersuchung für diese Salzkonzentrationen an der Berechnungsgrenze für den mittleren

Substanz Einwaage in mg	Auswertung nach			
	FORTUIN - KELLER - RICHTER	Abweich. in %	GRAN	Abweich. in %
K-hydrog.-phthalat				
4,022	4,061	0,96	4,00	-0,56
($\hat{=}$ 1900,47 mAs)	4,058	0,88	4,004	-0,45
3,520	3,523	0,08	3,505	-0,41
($\hat{=}$ 1662,91 mAs)	3,504	-0,45	3,462	-1,63
Salzsäure				
0,9205	0,9218	0,11	0,9152	-0,58
($\hat{=}$ 2436,14 mAs)	0,9211	0,01	0,9131	-0,86
0,7364	0,7352	-0,16	0,7402	0,52
($\hat{=}$ 1948,91 mAs)	0,7391	0,36	0,733	-0,83
0,5523	0,5519	-0,07	0,5484	-0,71
($\hat{=}$ 1461,68 mAs)	0,5556	0,59	0,5512	-0,2
	0,5549	0,47	0,5467	-1,01
0,1841	0,1852	0,6	0,1832	-0,49
($\hat{=}$ 487,23 mAs)	0,1862	1,14	0,1831	-0,54
	0,1852	0,6	0,1786	-3,56

Tabelle 11

Substanz Einwaage in mg	Auswertung nach					
	FORTUIN- KELLER- RICHTER	Abweich. in %	GRAN	Abweich. in %	GRAN n. Optim.	Abweich. in %
Mandelsäure 3,045 ($\pm 1931,00$ mAs)	3,056	0,35	3,022	-0,75	3,022	-0,75
	3,050	0,17	3,033	-0,39	3,034	-0,37
	3,051	0,20	3,026	-0,63	3,025	-0,65
	3,068	0,78	3,041	-0,11	3,041	-0,11
	3,057	0,40	3,035	-0,33	3,034	-0,35
2,436 ($\pm 1544,80$ mAs)	2,441	0,20	2,428	-0,32	2,428	-0,32
	2,438	0,10	2,426	-0,41	2,426	-0,41
	2,452	0,64	2,428	-0,31	2,428	-0,31
1,827 ($\pm 1158,60$ mAs)	1,822	-0,28	1,807	-1,07	1,807	-1,07
	1,833	-0,32	1,803	-1,32	1,803	-1,33
	1,820	-0,35	1,811	-0,86	1,811	-0,89
0,609 ($\pm 386,20$ mAs)	0,6118	0,47	0,6021	-1,12	0,5999	-1,48
	0,6081	-0,14	0,5982	-1,77	0,5964	-2,06
	0,6124	0,56	0,6025	-1,07	0,6007	-1,36
	0,6094	0,07	0,5985	-1,72	0,5948	-2,32
	0,6107	0,3	0,6008	-1,33	0,5986	-1,7
	0,6115	0,43	0,5930	-2,61	0,5884	-3,36
0,4871 ($\pm 308,93$ mAs)	0,4907	0,73	0,4784	-1,79	0,4736	-2,77
	0,4918	0,95	0,4812	-1,21	0,4767	-2,13
	0,4935	1,31	0,4593	-5,71	0,4577	-6,04
0,3045 ($\pm 193,08$ mAs)	0,3050	0,19	0,2950	-3,10	0,2927	-3,86
	0,3070	0,84	0,2991	-1,74	0,2950	-3,11
0,2436 ($\pm 154,46$ mAs)	0,2488	2,15	0,2398	-1,56	0,2332	-4,24
	0,2478	1,75	0,2401	-1,42	0,2332	-4,24

Tabelle 12

Substanz Einwaage in mg	Auswertung nach					
	FORTUIN- KELLER - RICHTER	Abweich. in %	GRAN	Abweich. in %	GRAN n. Optim.	Abweich. in %
Benzoesäure 3,052 ($\approx 241,161$ mAs)	3,042	-0,32	3,033	-0,62	3,033	-0,62
	3,038	-0,45	-	-	2,919	-4,34
	3,054	0,05	3,0377	-0,48	3,037	-0,48
	3,056	0,11	3,053	0,04	3,053	0,04
2,442 ($\approx 1929,29$ mAs)	2,450	0,35	2,427	-0,61	2,427	-0,61
	2,437	-0,21	-	-	2,424	-0,73
	2,447	0,23	2,483	1,68	2,483	1,68
1,831 ($\approx 1446,97$ mAs)	1,833	0,08	1,788	-2,39	1,784	-2,59
	1,837	0,29	1,828	-0,16	1,828	-0,17
0,6104 ($\approx 482,32$ mAs)	0,6152	0,78	0,6077	-0,45	0,6058	-0,75
	0,6165	1,0	0,6195	1,49	0,6196	1,51
0,3052 ($\approx 241,16$ mAs)	0,3080	0,93	0,3031	-0,7	0,2998	-1,78
	0,3067	0,49	0,3006	-1,52	0,2959	-3,04
4- Nitrophenol 3,052 ($\approx 2117,01$ mAs)	3,038	-0,45	3,042	-0,31	3,030	-0,73
	3,066	0,46	3,068	0,54	3,064	0,41
2,136 ($\approx 1481,90$ mAs)	2,182	2,15	2,192	2,63	2,192	2,62
	2,180	2,05	2,216	3,71	2,218	3,81
1,526 ($\approx 1058,50$ mAs)	1,562	2,34	1,542	1,08	1,534	0,55
	1,561	2,30	1,567	2,70	1,568	2,78

Tabelle 12a

Aktivitätskoeffizienten nach DEBEY-HÜCKEL scheiterte.

Neben dem Na_2SO_4 -Elektrolyten wurden auch Titrationen mit 0,05 m KCl- und 0,05 m KBr-Elektrolyten durchgeführt. Der Vorteil dieser Zwischenreagenzien liegt sowohl in der geringen Elektrolytkonzentration, deren Aktivitätsverhältnisse noch berechenbar sind, als auch im Fortfall des Stromschlüssels. Während der elektrolytischen Erzeugung von OH^- wird eine Silberanode chloriert bzw. bromiert. Mit diesem Zwischenreagenz wurden bei gleicher Vorlagekonzentrationen ($5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) über einen weiten pK-Bereich sehr gut schwache Säuren bestimmt (Tab. 13). Die Auswertungsgrenze der Verfahren nach FORTUIN-KELLER-RIECHTER und nach GRAN muß etwa bei pK 8,280 (3-Nitrophenol) angenommen werden. Diese Grenze stimmt mit der aus der Fehlersimulation gefundenen sehr gut überein. Auf Grund vergleichbarer Ergebnisse bei der Auswertung für Pherobarbital und Barbital nach FORTUIN-KELLER-RIECHTER und nach GRAN ist die relativ große positive Abweichung von der Einwaage wahrscheinlich durch Substanzverunreinigungen zu erklären.

Da die coulometrischen Säuretitrationen auch mit der geringen Zwischenreagenzkonzertration (0,05 m KCl oder 0,05 m KBr) quantitativ durchführbar waren, lag es nahe, aus

Substanz	Auswertung nach					
	FORTUIN-KELLER- RICHTER	Abweich. in %	GRAN	Abweich. in %	GRAN n. Optim.	Abweich. in %
Mandelsäure 3,200 ($\pm 2029,43$ mAs)	3,194 3,208 3,198 3,182	- 0,19 0,26 - 0,06 - 0,57	3,146 3,168 - 3,154	- 1,69 - 1,01 - - 1,44	3,144 3,165 2,582 3,152	- 1,75 - 1,11 - 19,30 - 1,5
Benzoessäure 3,009 ($\pm 2377,87$ mAs)	2,998 2,994 3,016 3,020	- 0,37 - 0,50 0,22 0,36	2,982 2,979 3,005 3,006	- 0,92 - 1,02 - 0,16 - 0,11	2,980 2,978 3,005 3,007	- 0,97 - 1,06 - 0,16 - 0,09
Essigsäure ~ 1,164 ($\pm 1871,03$ mAs)	1,176 1,182 1,175 1,182 1,182 1,178 1,178	1,04 1,54 0,91 1,53 1,50 1,16 1,16	1,168 1,174 1,170 1,173 1,172 1,170 1,163	0,30 0,82 0,49 0,76 0,68 0,47 - 0,10	1,168 1,174 1,170 1,173 1,172 1,170 1,163	0,31 0,81 0,48 0,76 0,68 0,46 - 0,09
Barbital 4,500 ($\pm 2357,32$ mAs)	4,732	5,15	4,830	7,32	4,766	5,91
Phenobarbital 5,800 ($\pm 2409,83$ mAs)	5,940 5,915 5,908 5,925 5,905	2,42 1,98 1,86 2,16 1,80	5,884 5,886 5,864 5,889 5,860	1,45 1,48 1,11 1,53 1,03	5,916 5,924 5,891 5,914 5,887	2,00 2,14 1,58 1,97 1,50
Vanillin 3,200 ($\pm 2029,43$ mAs)	3,230 3,230 3,230 3,244 3,232	0,93 0,93 0,95 1,38 0,99	3,242 3,241 3,240 3,259 3,236	1,31 1,27 1,25 1,85 1,14	3,226 3,227 3,232 3,246 3,223	0,8 0,8 1,01 1,44 0,71
3-Nitrophenol 3,100 ($\pm 2150,30$ mAs)	3,050 3,037 2,992 3,030	- 1,62 - 2,04 - 3,49 - 2,26	2,949 2,979 2,969 2,987	- 4,88 - 3,92 - 4,22 - 3,65	2,975 2,996 2,970 2,975	- 4,03 - 3,34 - 4,18 - 4,02
NH ₄ Cl 1,050 ($\pm 1894,14$ mAs)	- - - -	- - - -	0,8382 0,8549 0,8557 -	- 20,17 - 18,58 - 18,51 -	0,878 0,8859 0,9085 0,9024	- 16,38 - 15,62 - 13,47 - 14,06

Tabelle 13

diesen Titrationskurven einen weiteren den Verlauf bestimmenden Parameter, die Dissoziationskonstante, zu bestimmen.

6. 1. 1. Bestimmung der Dissoziationskonstanten.

Von BINDER [6] wurde ein Verfahren angegeben, bei dem die Dissoziationskonstante durch explizite Auflösung des Basisgleichungssatzes nach K_a berechnet wird. Die Ableitungen aus dem Basisgleichungssatz haben auch volle Gültigkeit für die Coulometrie. Für ungeladene schwache Säuren gilt:

$$K_a = a_{H_3O^+} f_{\pm} \frac{K_w - a_{H_3O^+}^2 - a_{H_3O^+} f_{\pm} c_T}{a_{H_3O^+}^2 + a_{H_3O^+} f_{\pm} (c_T - c_B) - K_w} \quad (101)$$

Und für geladene schwache Säuren vom Typ der Ammoniumsalze gilt:

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+}}{f_{\pm}} \cdot \frac{K_w - a_{H_3O^+}^2 - a_{H_3O^+} f_{\pm} c_T}{a_{H_3O^+}^2 + a_{H_3O^+} f_{\pm} (c_T - c_B) - K_w} \quad (102)$$

Dabei berechnen sich c_T und c_B für eine coulometrische Titration zu

$$c_T = \frac{Q_R}{v_A \cdot F} \quad c_B = \frac{Q_o}{v_A \cdot F} \quad (103, 104)$$

Bei den beiden angegebenen Gleichungen wird mit dem mittleren Aktivitätskoeffizienten nach DEBEYE-HÜCKEL gerechnet. Die Aktivität der ungeladenen Teilchen wird gleich ihrer stöchiometrischen Konzentration gesetzt. Es wird vorausgesetzt, daß das Ionenprodukt und die Dielektrizitätskonstante gelten. Die Ionenstärke errechnet sich für coulometrische Säuretitrationen mit dem Alkalihalogenidelektrolyten zum Zeitpunkt t für ungeladene schwache Säuren aus (105) und geladene schwache Säuren aus (106).

$$J_t = \frac{1}{2} \left[\frac{a_{H_3O}}{f_{\pm}} + \frac{K_w}{a_{H_3O} f_{\pm}} + 2c_F - c_T + \frac{K_a \cdot c_B}{a_{H_3O} f_{\pm} + K_a} \right] \quad (105)$$

$$J_t = \frac{1}{2} \left[\frac{a_{H_3O}}{f_{\pm}} + \frac{K_w}{a_{H_3O} f_{\pm}} + 2c_F - c_T + c_B + \frac{a_{H_3O} \cdot c_B}{f_{\pm} K_a + a_{H_3O}} \right] \quad (106)$$

K_a wurde unter Einbeziehung des Aktivitätskoeffizienten durch iterative Näherung aus den digitalcoulometrischen Säuretitrationen mit dem Programm kSCOU berechnet. Das Programm kSCOU wurde aus dem von BINDER angegebenen Programm KSBER 6 [6] speziell für die Anforderungen der Coulometrie entwickelt.

Die Ergebnisse in Tabelle 14 zeigen, daß sich Dissoziationskonstanten auch bei einer sehr geringen Vorlagekonzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l aus digitalcoulometrischen Titrationskurven sehr gut bestimmen lassen.

Substanz	pK _a gefunden	S _{rel} innerhalb einer Meßreihe	pK _a Literatur:[70]	Abweichung in pK -Einheiten
Mandelsäure	3,541	0,009	3,411	0,133
	3,598	0,011		0,187
	3,543	0,014		0,132
Benzoesäure	3,524	0,006	4,212	0,133
	4,284	0,010		0,072
	4,192	0,009		-0,020
	4,114	0,013		-0,098
	4,271	0,008		0,059
Essigsäure	4,762	0,002	4,756	0,006
	4,779	0,002		0,023
	4,809	0,004		0,053
	4,757	0,001		0,001
	4,773	0,001		0,017
4-Nitrophenol	4,789	0,004	7,149	0,033
	7,155	0,017		0,006
	7,088	0,020		-0,001
	7,052	0,100		-0,097
	7,051	0,014		-0,098
Phenobarbital	7,468	0,002	7,450	0,018
	7,456	0,002		0,006
	7,473	0,005		0,023
	7,466	0,003		0,016
	7,460	0,002		0,010
Vanillin	7,467	0,003	7,396	0,017
	7,353	0,005		-0,043
	7,345	0,008		-0,051
	7,288	0,005		-0,108
	7,314	0,005		-0,082
Barbital	7,326	0,006	7,980	-0,070
	7,841	0,009		-0,193
	7,850	0,008		-0,130
	7,828	0,007		-0,152
	7,813	0,011		-0,167
3-Nitrophenol	8,311	0,012	8,280	0,031
	8,292	0,013		0,012
	8,298	0,008		0,018
	8,321	0,005		0,041
	8,274	0,013		-0,006
NH ₄ Cl	8,267	0,011	9,245	-0,013
	8,280	0,014		0,000
	9,178	0,009		-0,067
	9,216	0,010		-0,029
	9,195	0,015		-0,050

Tabelle 14

6. 2. Argentometrie.

Zur Bestimmung von Cl^- und Br^- sind die verschiedensten Arbeitsvorschriften, die sich hauptsächlich nur in dem verwendeten Elektrolyten voneinander unterscheiden, angegeben worden [54, 62, 63, 80]. In allen Fällen werden Ag^+ coulometrisch aus einer Silberanode abgelöst. Die Titrationen wurden nach der von LINGANE angegebenen Vorschrift [62] in einem Perchlorsäureelektrolyten mit einer Silber- und einer durch ein Diaphragma getrennten Platinelektrode durchgeführt. Da LINGANE bei seinen Bestimmungen auf Endpunkt titriert, setzte er Alkohol bzw. Aceton zu, um einen größeren Potentialsprung zu erhalten. Ein entsprechender Zusatz bei den digitalcoulometrischen Titrationen führte zu keiner Verbesserung der Ergebnisse, was aus Tabelle 15 ersichtlich wird.

Substanz	Einwaage in mg	Auswertung nach			
		FORTUIN KELLER RICHTER	Abweich. in %	GRAN	Abweich. in %
NaCl in H ₂ O	2,001 ($\pm 3303,37$ mAs)	2,014	0,67	2,066	3,28
	4,001 ($\pm 6606,73$ mAs)	4,013	0,3	3,970	-0,77
		4,007	0,14	4,06	1,46
		3,999	-0,07	4,024	0,56
		4,016	0,37	4,03	0,72
		4,019	0,44	4,006	0,12
NaCl in Aceton	2,001	2,013	0,6	2,006	0,29
		2,008	0,37	2,040	1,95
	4,001	4,032	0,78	4,016	0,37
NaCl in Äthanol		4,039	0,94	4,038	0,92
	2,001	2,01	0,46	2,026	1,27
		2,01	0,47	2,019	0,94
		2,01	0,47	2,005	0,23
	4,001	4,017	0,39	4,042	1,01
		4,034	0,82	3,985	-0,42
		4,018	0,42	4,044	1,08
Heptaminol in H ₂ O	12,23 ($\pm 6494,82$ mAs)	12,22	-0,07	12,26	0,23
		12,26	0,27	12,48	2,01
		12,27	0,35	12,18	-0,38
Etafenon in H ₂ O	24,05 ($\pm 6430,19$ mAs)	24,12	0,30	24,91	3,56
		24,16	0,47	24,22	0,7
Propranolol in H ₂ O	20,07 ($\pm 6547,47$ mAs)	20,18	0,52	20,31	1,18
		20,16	0,42	20,13	0,29
		20,15	0,4	20,33	1,26
KBr in H ₂ O	0,8212 ($\pm 665,83$ mAs)	0,8123	-1,08	0,805	-1,97
	1,232 ($\pm 998,74$ mAs)	1,241	0,77	1,23	-0,2
	2,053 ($\pm 1664,57$ mAs)	2,057	0,22	2,053	-0,02
		2,058	0,25	2,038	-0,74
		2,050	-0,13	2,048	-0,23
	4,106 ($\pm 3329,13$ mAs)	4,105	-0,02	4,070	-0,88
		4,123	0,42	4,053	-1,30
		4,099	-0,18	4,062	-1,06
		4,110	0,1	4,061	-1,11
KBr in Aceton	2,874 ($\pm 2330,39$ mAs)	2,889	0,51	2,859	-0,54
		2,889	0,51	2,857	-0,59
KBr in Äthanol	4,106	4,089	-0,42	4,012	-2,28
	4,106	4,097	-0,21	4,096	-0,25

Tabelle 15

6. 3. Redox titrationen.

Für digitalcoulometrische Redox titrationen wurden Beispiele aus der Cerimetrie und Manganometrie ausgewählt. Durch die manuelle Anpassung der Wartezeiten an den Reaktionsablauf und die Potentialeinstellung ließen sich weitgehend gut Titrationsfehler eliminieren. Die Auswertung mit Hilfe des Programms SCHULZ-KELLER-RIECHTER geschah ebenfalls unter Berücksichtigung der Heterovalenz. Das Heterovalenzverhältnis für das Permanganatsystem wurde auf Grund der guten Untersuchung von HAHN für den Umschlagbereich mit 3 angenommen [40].

6. 3. 1. Cerimetrie.

Bei coulometrischen cerimetrischen Titrationen, die von FURMAN [32, 33, 34, 35] und PATRIARCHE und LINGANE [67] untersucht worden sind, wird das Ce^{4+} durch Oxidation von Ce^{3+} erhalten. Um 100 % Stromausbeute zu erreichen, muß ein möglichst gesättigter Cer-III-sulfatelektrolyt verwandt werden. Als Beispiel wurde Persantin titriert, das sich mit 2 Mol Ce^{4+} umsetzt [6] (Tab. 16).

Substanz	Einwaage in mg	gefunden in mg	Abweich. in %.
Persantin	4,082 ($\pm 1562,1$ mAs)	4,149	1,64
		4,097	0,36
		4,110	0,68
		4,121	0,95

Tabelle 16

6. 3. 2. Manganometrie.

Das Zwischenreagenz für die Manganometrie ist von TUTUNDZIC sehr gut untersucht worden [79, 81 - 84]. Es wurden Oxalsäure und Kaliumjodid mit guten Ergebnissen titriert (Tab.17).

Substanz	Einwaage in mg	gefunden in mg	Abweich. in %.
KJ	4,00 ($\pm 2324,99$ mAs)	4,025	0,63
		4,006	0,16
		4,026	0,65
		3,990	-0,23
		4,038	0,94
Oxalsäure	1,024 ($\pm 1567,98$ mAs)	1,021	-0,37
		1,026	0,19
		1,026	0,19
		1,017	-0,75
		1,030	0,59
		1,031	0,64
		1,037	1,2
		1,028	0,36
	0,5121 ($\pm 783,99$ mAs)	1,027	0,24
		0,5115	-0,12
		0,5109	-0,23
		0,5121	0,0

Tabelle 17

6. 4. Bromometrie.

Bromometrisch lassen sich mit elektrolytisch erzeugtem Brom nicht nur Redoxreaktionen, sondern auch Bromierungsreaktionen zur Bestimmung der Doppelbindungszahl [58, 65, 82] oder der Aromatenkonzentration durch Bromsubstitution sehr einfach durchführen. Das molekulare Brom, gleiches gilt auch für Chlor und Jod, wird durch anodische Oxidation an einer Platinelektrode in ihren sauren Alkalisalzlösungen mit 100 % Stromausbeute [68] erhalten. Mit diesem Elektrolyten sind sowohl direkte Bromierungen [36, 37, 47, 48, 66, 74] als auch Bestimmungen mit Bromüberschuß durchgeführt worden. Um das nicht verbrauchte Brom bestimmen zu können, wurde im Überschuß Rhodanid [74] oder Sulfanilsäure [37] zugegeben und die coulometrische Titration zu Ende geführt.

Wesentlich einfacher und mit weniger Fehlermöglichkeiten behaftet ist jedoch die coulometrische Rücktitration des überschüssigen Broms mit elektrolytisch erzeugten Kupfer-Ionen. Dieses Verfahren wurde zuerst von BUCK und SWIFT [8] bei der Bestimmung von Anilin und später von KAWAMURA [48] (Salizylsäure) und WIJNNE [87] (Isoniazid, p-Aminosalizylsäure) angewandt. Auch von BÜCHLER [9] wurden mit gutem Erfolg Barbitursäuren mit olefinischen Substituenten und

Sulfonamide im Bereich von 2 - 4 mg Einwaage bestimmt. Neben der eleganten Rücktitration mit Cu^+ eignet sich das Doppelzwischenreagenz besonders auch für die potentiometrische Indikation, da der Potentialübergang von dem beschwerten Br_2/Br^- bzw. $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ Redoxsystem zu dem beschwerten $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ bzw. Br_2/Br^- Redoxsystem mit entsprechend schneller Potentialeinstellung erfolgt.

Für einen Einwaagebereich von 0,04 - 1,5 mg konnten bei coulometrischen Endpunktstitrationsen mit dem Doppelzwischenreagenz die oben aufgeführten Arbeiten nicht ohne weiteres übertragen werden. Ein Äthanolzusatz, der wegen der relativ schlechten Löslichkeit der Bromierungsprodukte notwendig ist und anscheinend die Bestimmung selbst nicht stört [9, 37], führte immer zu zu hohen Werten. Auch bei der Verwendung anderer organischer Lösungsmittel in p.a.-Qualität (Dioxan, Methanol, Tetrahydrofuran) wurden die selben Ergebnisse erhalten. Es läßt sich anscheinend nicht ausschließen, daß geringe Mengen an bromierbaren oder durch Brom oxidierbaren Verunreinigungen im Lösungsmittel enthalten sind oder das Lösungsmittel selbst in geringem Maße von Brom angegriffen wird.

Bei systematischen Untersuchungen des Elektrolytsystems ergab sich, daß die besten Ergebnisse erzielt wurden, wenn

die Gesamtlösung 0,05 molar an CuSO_4 und 1 molar an KBr und HCl war. Dieser gegenüber [8] und [9] höhere Bromidgehalt der Lösung ist notwendig, um die Verdampfung des Broms so gering wie möglich zu halten.

Tabelle 18 enthält die untersuchten Substanzen, den Einwaagebereich und den ungefähren Fehler.

Substanz WHO - Name (eingetragenes Warenzeichen)	Einwaagebereich in mg	Fehler in %
Benzocain (Anaesthesin)	0,04 - 0,1	+ 1
Corneacain	0,06 - 1,5	± 3
Procain (Novocain)	0,06 - 0,15	+ 2
Tetracain (Pantocain)	0,15	- 5
Hydroxytetracain (Salicain)	0,06 - 0,16	+ 2
Sulfanilamid (Prontalbin)	0,04 - 1,2	± 2
Sulfathiazol (Cibazol)	0,06 - 0,14	+ 1,5
Sulfisomidin (Elkosin)	0,06 - 1,1	± 2
Sulfacarbamid (Euvernil)	0,05 - 0,13	± 4
Sulfaguanidin (Resulfon)	0,04 - 1,2	± 2
Sulfamerazin	0,05 - 1,0	± 5
Carbutamid (Invenol, Nadisan)	0,05 - 1,5	± 1

Tabelle 18

Bei diesen coulometrischen Endpunktstitrationen hat es sich als sehr nachteilig erwiesen, daß der Bromüberschuß während der Titration nicht genau dosiert werden konnte, was zu erheblichen Schwankungen im Ergebnis durch eine nicht quantitative Reaktion oder durch die Bromverdampfung führte.

Mit der digitalcoulometrischen Arbeitsweise sollte es möglich sein, die Bromverdampfung weitgehend zu vermeiden und zusätzlich aus dem Potentialverlauf einen Bezugspunkt zur Festlegung eines Bromüberschusses zu ermitteln. Da die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Sulfonamide und Lokalanaesthetika bestimmt worden waren, wurde mit einer bezogen auf die untersuchten Substanzen langsam bromierbaren Substanz (Novocain) die digitalcoulometrischen Titrationen begonnen. Um zu verhindern, daß das im Gegenraum gebildete Cl_2 bei der Erzeugung von Cu^+ in den Reaktionsraum gelangt, was zu einem zusätzlichen positiven Fehler geführt hätte, wurde mit einer 1 m KBr/ 4 % Agar-Agar-Brücke gearbeitet. Bei den Novocaintitrationsen zeigte es sich, daß bei entsprechender Anpassung der Wartezeiten (18 - 64 s) an die Reaktion und an die Potentialeinstellung die Substanz direkt bromierbar ist. Das Ende der Dibromierung ist durch einen Potentialsprung gekennzeichnet. Um Schwierigkeiten in der Potentialeinstellung durch das

während der Titration nicht beschwerte Br_2/Br^- Redoxsystem zu vermeiden, wurde so viel Brom im Überschuß erzeugt, daß bei der Rücktitration mit Cu^+ eine Auswertung unter Berücksichtigung des Heterovalenzverhältnisses nach FORTUIN-KELLER-RICHTER möglich war. Entsprechend ließen sich alle anderen Substanzen, deren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten über dem des Novocains lagen, durch direkte Bromierung bestimmen (Tab. 19). Sulfamerazin sowie Panto-
cair und Cornecain konnten erst mit einem Bromüberschuß von 100 % bezogen auf den Titrationsschritt mit dem größten Potentialschritt gut bzw. zufriedenstellend bestimmt werden. Um bei der Erzeugung des Bromüberschusses eine mögliche Bromverdampfung gering zu halten, wurde die Wartezeit auf die kürzeste Zeit (2 s) reduziert. Die mit dieser Konventionsmethode erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 19 aufgeführt. Auf Grund dieser Ergebnisse kann die Grenze einer direkten Bromierung in diesem Elektrolytsystem bei einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von $10^4 \text{ Mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angenommen werden.

Substanz	Einwaage in mg	gefunden in mg	Abweich. in %.
Novocain	1,400	1,403	0,22
	($\pm$ 1980,79 mAs)	1,402	0,17
		1,398	-0,11
	0,700	0,7063	0,90
	($\pm$ 990,40 mAs)	0,7013	0,18
Prontal bin	1,000	0,993	-0,66
	($\pm$ 2241,42 mAs)	0,999	-0,10
		1,009	0,87
Euvernil	1,100	1,088	-1,11
	($\pm$ 1971,99 mAs)	1,094	-0,53
		1,105	0,46
Resulfon	1,100	1,106	0,51
	($\pm$ 1982,12 mAs)	1,108	0,7
Anaesthesin	0,900	0,8949	-0,57
	($\pm$ 2102,75 mAs)	0,9053	0,59
		0,8933	-0,75
Elkosin	1,300	1,293	-0,56
	($\pm$ 1802,96 mAs)	1,295	-0,4
		1,309	0,7
Invenol	1,300	1,291	-0,7
	($\pm$ 1848,8 mAs)	1,305	0,38
		1,307	0,58
Salicain	1,500	1,495	-0,36
	($\pm$ 1827,52 mAs)	1,505	0,37
Eleudron	1,200	1,197	-0,24
	($\pm$ 2721,31 mAs)	1,190	-0,86
		1,195	-0,41
Pantocain	1,500	1,481	-1,25
	($\pm$ 1924,73 mAs)	1,478	-1,5
		1,483	-1,16
Cornecain	1,500	1,518	1,24
	($\pm$ 1827,52 mAs)	1,523	1,53
		1,474	-1,75
Sulfamerazin	1,000	1,014	1,41
	($\pm$ 2190,53 mAs)	1,009	0,91
		1,007	0,69

Tabelle 19

c. 5. Rechnergesteuerte digitale coulometrische Titrationen.

Erst nach Abschluß dieser Arbeit war es möglich, das digitalcoulometrische Titrationssystem mit einem HP 9830 zu einem voll rechnergesteuerten System auszubauen. Da der Rechner den gesamten Titrationsablauf einschließlich einer Auswertung steuerte, konnte auf einen on line Betrieb des digitalcoulometrischen Systems mit einem Gleichgewichtstitrator verzichtet werden. Die Steuerlogik des digitalen coulometrischen Titrationssystems diente nur noch als Steuereinheit für einen Takt und die Polarität. Dies wurde durch eine zusätzliche, der Rechnerlogik angepaßten Schaltung erreicht [44], mit der die Steuerlinien für Start, Stop, positive und negative Polarität vom Rechner angesprochen werden konnten. Die Wartezeit zur Einstellung des Reaktions- und Potentialgleichgewichtes wurden vom Rechner so gesteuert, daß nach Ende eines Taktes so lange in konstantem vorgegebenen zeitlichen Abstand der Mittelwert aus 3 übernommenen Potentialwerten gebildet wurde, bis die Differenz zweier aufeinanderfolgender gemittelter Potentialwerte einen vorgegebenen Sollwert erreicht oder unterschritten hatte. Erst dann erfolgte ein neuer Takt, wobei gleichzeitig geprüft wurde, ob das Ende der Titration erreicht war und die vorliegenden Potentialwerte eine Auswertung nach FORTUIN-KELLER-RICHTER zuließen.

Die bisher gesammelten Erfahrungen mit den digitalen coulometrischen Titrationen bildeten die Grundlage für das Programm RECOUL zur Steuerung des Ablaufes von Säure-, Base-, Fällungs-, Redox- und Bromierungstitrationen. Es wurden mit dem Na_2SO_4 -Elektrolyten sowohl Mandelsäure als auch Ephedrin (Tab. 20) und mit dem Doppelzwischenreagenz Novocain und Pantocain bestimmt (Tab. 21).

Auf Grund der guten Ergebnisse wäre zu erwägen, auch die Taktzeitsteuerung rechnerseits durchzuführen. Es bestünde dann zusätzlich die Möglichkeit, bei schnell ablaufenden Reaktionen den Titrationsablauf an das Auswertungsverfahren anzupassen. So ließe sich bei einer Auswertung nach FORTUIN-KELLER-RICHTER durch den Wechsel von einer kontinuierlichen zu einer schrittweisen Reagenzerzeugung im Bereich um den Äquivalenzpunkt die Titrationszeit weiter verkürzen. Der Anschluß des Titrationssystems an einen Probenwechsler (z. B. Metrohm E 503) dürfte zusätzlich weitere Vorteile bringen. So wären durch die einfache Erzeugung des Reagenzes aus einem Zwischenreagenz die Durchführung der unterschiedlichsten aufeinanderfolgenden Titrationsprobleme möglich.

Substanz	Einwaage in mg	gefunden in mg	Abweich. in ‰
Ephedrin	1,652 ($\approx 964,93$ mAs)	1,670	1,07
		1,642	-0,64
		1,634	-1,09
		1,661	0,5
		1,638	-0,85
		1,650	-0,12
		1,643	-0,59
		1,637	-0,91
Mandelsäure	1,521 ($\approx 964,93$ mAs)	1,525	0,29
		1,518	-0,23
		1,530	0,57
		1,526	0,29
		1,514	-0,47
		1,529	0,49
		1,531	0,61
		1,514	-0,47
		1,524	0,16
		1,526	0,29
		1,525	0,2
		1,516	-0,35

Tabelle 20

Substanz	Einwaage in mg	gefunden in mg	Abweich. in %
Pantocain	0,301	0,297	-1,16
	($\pm 386,23$ mAs)	0,289	-3,83
	0,451	0,448	-0,69
	($\pm 578,70$ mAs)	0,463	2,59
	0,752	0,770	2,38
	($\pm 964,93$ mAs)	0,776	3,26
		0,751	-0,07
		0,763	1,51
		0,777	-1,66
		0,765	1,71
Novocain	0,273	0,276	1,33
	($\pm 386,25$ mAs)	0,275	0,75
	0,409	0,413	0,84
	($\pm 578,67$ mAs)	0,415	1,48
	0,682	0,694	1,78
	($\pm 964,93$ mAs)	0,691	1,37
		0,689	0,97
		0,689	0,97
		0,687	0,74

Tabelle 21

7. Experimentelle Ausführung der digitalen coulometrischen Titrationen.

Die experimentellen Bedingungen sind für die verschiedenen Titrationen in Tabelle 22 aufgeführt. Alle digitalcoulometrischen Titrationen wurden mit dem beschriebenen Titrationssystem unter N_2 -Atmosphäre und Rühren im Universal-Titriergefäß Metrohm EA 880 durchgeführt. Vor jeder Titration wurde der Elektrolyt 5 - 10 Minuten mit Reinststickstoff entlüftet (Gas-Einleitungsrohr Metrohm EA 649) und wenn erforderlich temperiert (bei pK-Bestimmungen $25,00^\circ C$). Vor Basentitrationen muß der Elektrolyt vor der Entlüftung angesäuert werden. Im Elektrolyten des Doppelzwischenreagenzes wurde während dieser Zeit ein zusätzlicher Br_2 -Überschuß von 180 mAs erzeugt, um reduzierende Verunreinigungen zu entfernen.

7. 1. Titrationenablauf.

Für das rechnergesteuerte System wird der Titrationenablauf aus dem Programm RECOUL ersichtlich. Die übrigen Titrationen wurden mit dem Startsignal begonnen und dem Stoppsignal beendet. Die Taktzeiten, die Polarität und die Stromstärke wurden den jeweiligen Titrationenverhältnissen

	V_0 ml	erzeugt. Reagenz	Elektrolyt	Gesamt konz. Mol/l	Konz.d. Stamml. Mol/l	Arbeits- trode	mA cm ²	Gegenelek- trode	Gegen- elektrolyt	Indikator- elektrode	Bemerkungen:
Acidimetrie / Alkalimetrie	10,00	OH^-/H^+	Na_2SO_4 + H_2O	0,5	1	15 5	5 [61]	Platin	0,5m Na_2SO_4	komb. Glas	Substanz zu- gabe erst nach Säure- neutralisation im alkal. bzw. saurem Milieu
	10,00	OH^-	KCl bzw. KBr / HCl + H_2O	0,05 6,25 10^{-5}	0,2 2,5 10^{-4}	10 20	5	Platin	—	komb. Glas	
Argentometrie	10,00	Ag^+	HClO_4 + H_2O (oder in Äthanol bzw. Aceton)	0,5	1	25 15 2735 40	1 [62]	Silber spirale	Glasfritte	komb. Silber	
	10,00/ 3n H_2SO_4	Ce^{4+}	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$ / H_2SO_4	0,066 1,5	0,1 1,5	20	2 [67]	Platin	3n H_2SO_4	komb. Platin	
Manganometrie	5,000	MnO_4^-	MnSO_4 H_2SO_4	0,2 1,8	0,8 3,6	5 10	1,3 [63]	Platin	Glasfritte	komb. Platin	Oxalsäure bei 40°C
Bromometrie	5,000	Br_2/Cu^+	CuSO_4 / HCl KBr	0,05 1 1	0,2 4 2	5 10	3	Platin	1m KBr / 4% Agar Agar	komb. Platin	Substanz zu- gabe nach Konditionieren im Br_2 -Überschuß

Tabelle 22

angepaßt. Während des Titrationsablaufes wurde die Wartezeit manuell der Potentialänderung/Sekunde angepaßt. Die Wartezeiten variierten zwischen 2 und 120 s.

7. 2. Generatorelektroden.

Es wurden selbstgefertigte bzw. Metrohm-Elektroden verwandt:

Ag-Elektrode: eine Silberspirale von 3 mm Durchmesser und einer Gesamtlänge von 20 cm war so konstruiert, daß die Spirale parallel zum Gefäßboden lag. Der Silberhalogenbelag wurde mit feuchtem Seesand abgeschmirgelt. Eine Verwendung von NaCN-Lösung erwies sich als nicht zweckmäßig, da geringe CN^- -Spuren sich nach der Reinigung nicht entfernen ließen und so die Titration störten.

Doppelplatinblechelektrode Metrohm EA 240

Diaphragma Generatorzelle Metrohm EA 224

7. 3. Stromschlüssel.

Zur Herstellung des Stromschlüssels wurde warme 4 % Agar-Agar-Salzlösung in einen U-förmig gebogenen Plastikschlauch

gefüllt. Nach dem Erkalten wurde die überstehende Masse abgeschnitten. Der Stromschlüssel war so in gewissen Grenzen biegsam und bei Aufbewahrung in entsprechender Salzlösung über längere Zeit haltbar.

7. 4. Indikatorelektroden.

Als Indikationselektroden wurden ausschließlich Metrohm-Elektroden verwandt:

kombinierte Glaselektrode EA 121

kombinierte Ag-Elektrode EA 246

kombinierte Pt-Elektrode EA 216.

Die Elektroden wurden in 3 m KCl- bzw. gesättigter KNO_3 -Lösung aufbewahrt. Die Eichung der kombinierten Glaselektrode wurde mit 6 Eichpuffern (pH 1,679 - pH 10,012) nach NBS-Vorschrift bei 25°C ($\pm 0,05^\circ\text{C}$) vorgenommen (BATES, R.G.: J. Res. Nat. Bur. Stand. 66 A, 179 (1962)).

7. 5. Reagenzien.

Alle verwandten Reagenzien waren reinste, im Handel erhältliche Qualitäten. Die Lösungen wurden mit redestiliertem Wasser hergestellt.

7. 5. 1. Reagenzdosierung.

Alle Lösungen wurden mit dem Metrohm Multidosimaten E 415 dosiert. Das Gesamttitrationsvolumen lag aufgrund der Zellen- und Elektrodengeometrie zwischen 20 und 40 ml.

7. 6. Experimentelle Durchführung der Bestimmung der Bromierungsgeschwindigkeitskonstanten.

Folgende Lösungen wurden bereitgehalten:

A : 0,15 n HClO_4

B : 0,025 m KBrO_3 / 0,05 m KBr

C : 10^{-3} m Substanz in H_2O

C_1 : 10^{-3} m Substanz in 0,075 n HClO_4 bei säurelöslichen Substanzen.

In einen Doppelkammerjodzahlkolben (Spezialanfertigung) wurden in die eine kammer 10 ml Lösung A und 20 ml Lösung C oder C_1 und 10 ml H_2O und in die andere Kammer 20 ml Lösung B einpipettiert. Die getrennten Lösungen wurden auf $25,00^\circ\text{C}$ temperiert. Gleichzeitig mit dem kräftigen Durchmischen der Lösungen in dem Spezialkolben wurden der Papiervorschub des Potentiographen E 436 (Geschwindigkeit = 10, Meßbereich: 250 mV oder 500 mV bei entsprechender Kompensation) und eine Stoppuhr gestartet. Die

Reaktionslösung wurde schnell in eine auf 25,00°C temperierte Meßzelle gebracht. Mit einer vor jeder Messung ausgeglühten Platinnetzelektrode und einer Kalomelelektrode (Metrohm EA 431) wurde die Potential-Zeit-Kurve aufgenommen. Alle 10 s wurde eine Zeitmarkierung gesetzt. Zusätzlich wurden unter gleichen Bedingungen ohne Aromatenzusatz Potential-Zeit-Kurven aufgenommen, um das Standardpotential des verwendeten Elektrodensystems zu berechnen.

8. Rechenprogramme.

Die Protokolle der Programme FEHLFOR, FEHLGRAN, GRANCOU, KSCOU, KIN und KINAUS sind Arbeitslaufprotokolle. Sie wurden auf dem TR 4 der ZRA Marburg erstellt und enthalten neben dem Programmtext in der Programmiersprache ALGOL 60 zusätzlich rechnergebundene Angaben. Die Programme FORTUIN und RECOUL sind in der Programmiersprache BASIC geschrieben worden.

Bei Drucklegung der Arbeit wurde auf die Wiedergabe der Arbeitslaufprotokolle und Programme verzichtet. Sie stehen auf Anforderung zur Verfügung.

9. Zusammenfassung.

Neben der Entwicklung des digitalen coulometrischen Titrationssystems wurden die dafür geeigneten Auswertverfahren und die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Bromierung von Aromaten nach der stationary state Methode untersucht. Die erzielten Ergebnisse lassen sich dahingehend zusammenfassen:

1. Für die Auswertung monovalenter Titrationsen werden mit der Approximationsgleichung von KELLER-RICHTER für das FORTUIN-Nomogramm die besten Ergebnisse erzielt. Für dieses Verfahren konnte ferner ein Weg zur Auswertung heterovalenter Titrationsen angegeben werden.
2. Das GRANverfahren wurde für die verschiedenen digitalen coulometrischen Titrationstypen exakt abgeleitet.
3. Die systematischen Untersuchungen der beiden Auswertverfahren haben gezeigt, daß der Fehler je nach Größe der thermodynamischen Konstanten absehbar ist und bei entsprechender Wahl der Titrationsgeschwindigkeitsparameter sehr gute Ergebnisse erzielt werden.

4. Die Bestimmung der Bromierungskinetik nach der stationary state Methode wurde durch eine Modellrechnung überprüft. Es wurde ein Weg für die Auswertung der Dibromierungskonstanten gefunden. Mögliche Extrapolationsfehler lassen sich durch eine Rechnerauswertung vermeiden.
5. Am Beispiel verschiedener digitaler coulometrischer Titrationen wurde gezeigt, daß bei entsprechender Berücksichtigung kinetischer Effekte mit diesem Titrationssystem sehr genaue und reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden. Außerdem ließen sich bei schwachen Säuren mit einer Vorlagekonzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l pK-Werte mit hoher Genauigkeit aus der Titrationskurve bestimmen.
6. Die digitale Coulometrie konnte zu einem vollautomatischen rechnergesteuerten Titrationssystem ausgebaut werden.

Zeichenerklärungen.

a ... ¹⁾	Aktivität eines Teilchens
c ... ¹⁾	Konzentration eines Teilchens Dimension = Mol Liter ⁻¹
c ₀	Konzentration der vorgelegten Lösung vor einer evtl. Verdünnung
c _A	Anfangskonzentration
c _B	Konzentration der vorgelegten Lösung: für die Volumetrie unter Berücksichtigung der Verdünnung durch die Reagenzzugabe:

$$c_B = \frac{c_A \cdot v_A}{v_R + v_A}$$

bzw. für die Coulometrie:

$$c_B = \frac{Q_0}{v_A \cdot F}$$

c _F	Konzentration eines Fremdelektrolyten
c _G	Gesamtkonzentration einer Lösung an geladenen Teilchen
c _R	Konzentration der Reagenzlösung

1) immer mit Index; Index immer ohne Ladungsangabe.

Beispiele a_{H_3O} a_{HAz} a_{Cl} a_{OH}

c_T Konzentration des Reagenzes: für die Volumetrie unter Berücksichtigung der Verdünnung während der Analyse:

$$c_T = \frac{c_R \cdot v_R}{v_A \cdot v_R}$$

bzw. für die Coulometrie:

$$c_T = \frac{Q_R}{v_A \cdot F}$$

c_X Konzentration des potentialbestimmenden Ions bei Fällungstitrationen oder bei Anwendung von Meßketten ohne Überführung

$f_{\pm}$ mittlerer Aktivitätskoeffizient nach DEBYE-HÜCKEL

i Stromstärke

k Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

l Heterovalenzfaktor

l_v Heterovalenzfaktor für den vorderen Ast

l_n Heterovalenzfaktor für den hinteren Ast

$\lg \dots$ dekadischer Logarithmus

$\ln \dots$ natürlicher Logarithmus

n Zahl der am molaren Umsatz übertragenen Elektronen bei Redoxreaktionen

pH pH -Wert = $-\lg a_{H_3O}$

pH_0 Potentialnullpunkt einer kombinierten Glas-elektrode oder ähnlichen Meßkette

pH	gemessener pH-Wert
$pH(S)$	auf NBS-Standardpuffer bezogener pH-Wert
$pK...$	$-\lg K...$
t	Zeit
V	Volumen
V_A	Anfangsvolumen
V_E	notwendiges Reagenzvolumen zum Erreichen des Äquivalenzpunktes
V_R	Reagenzvolumen
V_{max}	Reagenzvolumen vor dem maximalen Potentialschritt
z	Ladung eines Ions
E	Potential (die Potentialdifferenz einer Meßkette wird mit ΔE bezeichnet).
E°	komplexes Standardpotential einer Meßkette
J	Ionenstärke
$K...$	thermodynamische Gleichgewichtskonstante
K_a	Aziditätskonstante
K_b	Basizitätskonstante
K_L	Löslichkeitsprodukt
K_w	Ionenprodukt des Wassers
MGW	Molekulargewicht
$Q...$	Strommenge [mAs]
Q_R	erzeugte Strommenge $Q_R = i \cdot t_R$
Q_O	zum Stoffumsatz benötigte Strommenge
Q_E	notwendige Strommenge zum Erreichen des Äquivalenzpunktes

S	Reaktionsgeschwindigkeit
T	Temperatur
δ	Korrekturglied bei der Ermittlung des Endpunktes (digitale Näherungsverfahren)
δ	Steilheit einer realen Elektrode
φ	Verdünnungsparameter
Δ	GRAN-Funktion
Δ pH	pH-Differenz
Δv_R	Volumeninkrement bei digitalen Titrationen
ΔE	Potentialdifferenz einer Meßkette
Potentialdifferenzen oder pH-Differenzen bei digitalen Titrationen werden wie folgt bezeichnet:	
Δ_o	maximale Potentialdifferenz
$\Delta_v \Delta_n$	Potentialdifferenz vor bzw. nach
Δ_{vv}, Δ_{nn}	zweite Potentialdifferenz vor bzw. nach
$\Delta_o, \Delta_1, \Delta_2$	Potentialdifferenzen nach der Größe geordnet

Gleichungen sind fortlaufend numeriert

Literaturangaben werden fortlaufend gezählt, z. B. [8] ,
und am Ende angeführt.

Literaturverzeichnis

- 1 ABRESCH, K. und I. CLAASSEN: Die coulometrische Analyse;
Weinheim; Verlag Chemie 1961
- 2 BECKER, J. und K. BEYERMANN: Z. anal. Chem. 258, 20 (1972)
- 3 BELL, R. B. und E. N. RAMSDEN: J. Chem. Soc. 161-167 (1958)
- 4 BELL, R. B. und D. J. RAWLINSON: J. Chem. Soc. 63-68 (1961)
- 5 BINDER, A.: Dissertation Marburg 1973
- 6 BINDER, A. und S. EBEL: Arch. Pharmaz. (im Druck)
- 7 BÖHME, H. und K. HARTKE: Kommentar zum DAB 7; Stuttgart;
Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft 1969
- 8 BUCK, R. P. und E. H. SWIFT: Anal. Chem. 24, 499-501 (1952)
- 9 BÜCHLER, W., P. GISSKE und J. MEIER: Z. anal. Chem. 239,
289-294 (eing. 1968)
- 10 BURGESS, A. E. und J. L. LATHAM: Analyst 91, 343-346 (1966)
- 11 BURGESS, A. E. und J. L. LATHAM: J. Chem. Educat. 46, Nr. 6
370-374 (1969)
- 12 CARSON W. N. jr und R. KO: Anal. Chem. 23, 1019 (1951)
- 13 CAVANGH, B.: J. Chem. Soc. 1928, 843
- 14 CHRISTIAN, G. D.: Anal. Chim. Acta 46, 77-81 (1969)
- 15 CLAREK, J. R.: J. Chem. Educat. 47, 775 - 778 (1970)
- 16 O'DOM, G. und Qu. FERNANDO: Anal. Chem. 37, 893-896 (1965)
- 17 EBEL, S.: Habilitationsschrift Marburg 1968
- 18 EBEL, S.: Arch. Pharmaz. 302, 856 (1969)

- 19 EBEL, S.: Z. anal. Chem. 245, 353 (1969)
- 20 EBEL, S.: Z. anal. Chem. 245, 108 (1969)
- 21 EBEL, S. und J. HOCKE: unveröffentlichte Ergebnisse
- 22 EBEL, S. und S. KALB: Arch. Pharmaz. 307, 2-6 (1974)
- 23 EBEL, S. und S. KALB: Z. anal. Chem. 260, 345 (1972)
- 24 EBEL, S., S. KALB und A. WAHBI: unveröffentlichte Ergebnisse
- 25 EBEL, S. und R. KRÖMMELBEIN: Z. anal. Chem. 256, 28, 31 (1971)
- 26 EBEL, S. und W. PARZEFALL: unveröffentlichte Ergebnisse
- 27 ECKFELDT, E. L. und E. W. SCHAFFER jr.: Anal. Chem. 37,
1534 (1965)
- 28 EPSTEIN, J., H. A. SOBER und S. D. SILVER: Anal. Chem. 19,
675-677 (1947)
- 29 DE FORD, P., C. J. JOHNS und N. J. PITTS: Anal. Chem. 23,
941 (1951)
- 30 FORTUIN, J. M. H.: Anal. Chim. Acta 24, 175 (1961)
- 31 FUCHS, W. und W. QUADT: Z. anal. Chem. 147, 184-194 (eing.
1955)
- 32 FURMAN, N. H. und R. N. ADAMS: Anal. Chem. 25, 1564 (1953)
- 33 FURMAN, N. H., C. E. BRICKER und R. DILTS: Anal. Chem.
25, 482 (1953)
- 34 FURMAN, N. H., W. D. COOKE und C. H. REILLEY: Anal. Chem.
23, 945-946 (1951)
- 35 FURMAN, N. H. und A. J. FENTON jr.: Anal. Chem. 28, 515-517
(1956)

- 36 GIRARD, M. L., F. ROUSSELET, P. LEVILLAIN und H. FOUYÉ:
Ann. pharmac. franç. 26, 535-540 (1968)
- 37 GIRARD, M. L., F. ROUSSELET, H. FOUYÉ und P. LEVILLAIN:
Ann. pharmac. franç. 27, 173-184 (1969)
- 38 GRAN, G.: Analyst. 77, 661 (1952)
- 39 HAHN, F. L.: Z. anal. Chem. 163, 169 (eing. 1958)
- 40 HAHN, F. L.: pH und potentiometrische Titrierungen;
Frankfurt; Akademische Verlagsgesellschaft 1964
- 41 HAHN, F. L., M. FROMMER und R. SCHULZE: Z. physik. Chem.
133, 390 (1928)
- 42 HAHN, F. L. und G. WEILER: Z. anal. Chem. 69, 417 (1926)
- 43 HO, P. L. und M. M. MARSH: Anal. Chem. 35, 618 (1963)
- 44 HOCKE, J.: geplante Dissertation
- 45 INGMAN, F., A. JOHANSSON, S. JOHANSSON und R. KARLSSON:
Anal. Chim. Acta 64, 113 (1973)
- 46 JOHANSSON, A.: Analyst. 95, 535 (1970)
- 47 KALINOWSKA, Z. E.: Die Pharmazie 22, 1-3 (1967)
- 48 KAWAMURA, F., K. MOMOKI, und S. SUZUKI: Jap. Analyst.
3, 29 (1954) (Zit. 1)
- 49 KELLER, H. J.: Chem. Rundsch. 25, 815 (1972)
- 50 KELLER, H. J. und W. RICHTER: Metrohm Bulletin 2, 174-195
(1971)
- 51 KELLER, U., J. PADEL und H. GAMSJÄGER und P. W. SCHINDLER:
Chimia 27, 90 (1973)
- 52 KOBLER, H. und W. RICHTER: Metrohm Privatmitteilung

- 53 KOLTHOFF, I. M. und N. H. FURMAN: Potentiometric
Titrations; New York; Wiley 1949
- 54 KOWALAKOWSKI, R. L., J. H. KENNEDY und P. S. FARRINGTON:
Anal. Chem. 26, 626-628 (1954)
- 55 KRAFT, G und J. FISCHER: Indikation von Titrationen;
Berlin; Walter de Gruyter 1972
- 56 KRÖMMELBEIN, R.: Dissertation Marburg 1973
- 57 LANGE, W. und K. BORNER: Z. klinische Chem. und Biochem.
10, 33-36 (1972)
- 58 LEISEY, F. A.: Anal. Chem. 26, 607 (1954)
- 59 LEWIS, G. H. und H. STORCH: J. Am. Chem. Soc. 12,
2544-2554 (1917)
- 60 LIBERTI, A., M. Possanzini und M. VICEDOMINI: Analyst
97, 353-356 (1972)
- 61 LINGANE, J. J.: Anal. Chim. Acta 11, 283-288 (1954)
- 62 LINGANE, J. J.: Anal. Chem. 26, 622-626 (1954)
- 63 LINGANE, J. J. und L. A. SMALL: Anal. Chem. 21,
1119-1122 (1949)
- 64 LITBANU, C. und M. MIOSCU: Z. anal. Chem 231, 349 (1967)
- 65 MILLER, J. W. und D. DE FORD: Anal. Chem. 29, 475 (1957)
- 66 PATRIARCHE, G.: J. pharmac. belg. 19, 299 (1964)
(C. A. 63, 16125e (1965))
- 67 PATRIARCHE, G. J. und J. J. LINGANE: Anal. Chim. Acta
49, 25-34 (1970)

- 68 QURASHI, M. M., K. STULIK und J. ZYKA: Anal. Letters 6 (5) 435-439 (1973)
- 69 RELSTAB, N.: Chem. Rundsch. 25, 1571 (1972)
- 70 ROBINSON, R. A. und R. A. STOKES: Elektrolyte Solutions; London; Butterwoth 1959
- 71 ROLLER, P. S.: J. Am. Chem. Soc. 50, 1 (1928)
- 72 SALVAT, J. O., J. T. MORER und F. B. DOMINGUEZ: Afinidad 28, (287) 525 (1971)
- 73 STOCK, J. T.: Amperometric Titrations; Interscience Publishes 1965
- 74 SYKUT, K.: Ann. Univ. Marie Curie Sklodowska 6 AA 47 (1951) (C. A. 48, 11729 (1954))
- 75 SYKUT, K.: Ann. Univ. Marie Curie Sklodowska 10 AA 53 (1955) (Z. anal. Chem. 163, 452 (1958))
- 76 SZEDELLEDY, L. und Z. SOMOGYI: Z. anal. Chem. 112, 313/36 385/404 (1938)
- 77 TUBBS, C. F.: Anal. Chem. 26, 1670 (1954)
- 78 TUTUNDZIĆ, P. S.: Anal. Chim. Acta 8, 182 (1953)
- 79 TUTUNDZIĆ, P. S.: Angew. Chem. 66, 683 (1954)
- 80 TUTUNDZIĆ, P. S., I. DOROSLOVAČKE und O. TATIĆ: Anal. Chim. Acta 12, 481-488 (1955)
- 81 TUTUNDZIĆ, P. S. und S. MLADENVIĆ: Anal. Chim. Acta 12, 382 (1955)
- 82 TUTUNDZIĆ, P. S. und S. MOADENVIĆ: Anal. Chim. Acta 12, 390 (1955)

- 83 TUTUNDZIĆ, P. S. und M. M. PANNOVIĆ: Anal. Chim. Acta 22, 291-295 (1960)
- 84 TUTUNDZIĆ, P. S., N. M. PANNOVIĆ und M. M. PANNOVIĆ:
Anal. Chim. Acta 22, 345-350 (1960)
- 85 WALDMEIER, K. und W. RELLSTAB: Z. anal. Chem. 264, 337 (1973)
- 86 WALISCH, W. und M. R. F. ASHWORTH: Mikrochim. Acta Wien
497 (1959)
- 87 WIJNE, H. J., E. BLETZ und J. M. FRIJNS: Pharm. Weekblad
102, 959 (1967)
- 88 WISE, E. N., P. N. GILLES und Ch. A. REYNOLDS jr.:
Anal. Chem. 25, 1344-1348 (1953)
- 89 WOLF, S.: Chemiker Ztg. Chem. Appar. Verfahrenst.
93, 676 (1969)
- 90 WOLF, S.: Z. anal. Chem. 250, 13-17 (1970)

Lebenslauf.

Am 4. September 1943 wurde ich als zweiter Sohn des Apothekers und Diplom-Kaufmanns Gerhard Kalb und der Fachlehrerin Marie-Luise Kalb, geb. Marr, in Großenhain/Sachsen geboren. Von 1950 - 1959 besuchte ich die Pestalozzi Grundschule und Pestalozzi Oberschule in Großenhain. Nach dem plötzlichen Tod meines Vaters im Dezember 1958 kamen meine Mutter, mein Bruder und ich im September 1959 nach Gießen. Von November 1959 bis Ostern 1960 besuchte ich die Untertertia des Aufbaugymnasiums in Friedberg. Anschließend war ich Schüler des naturwissenschaftlichen Zweiges der Liebig Schule in Gießen. Dort legte ich im Februar 1965 die Reifeprüfung ab. Im April 1965 begann ich mein Praktikum in der Apotheke der Universitätskliniken Gießen und beendete es in der Stadt-Apotheke in Gießen. Die Pharmazeutische Vorprüfung legte ich im März 1967 in Darmstadt ab. Anschließend studierte ich an der Philipps-Universität Marburg Pharmazie und bestand dort im April 1970 die Pharmazeutische Staatsprüfung. Im Sommersemester 1970 nahm ich am Praktikum für Fortgeschrittene am Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg teil. Seit August 1970 bin ich dort als Doktorand von Prof. Dr. S. Ebel tätig und war bis Dezember 1971 als wissenschaftliche Hilfskraft und von Januar 1972 als wissenschaftlicher Angestellter beschäftigt. 1971 heiratete ich die Apothekerin Ursula Heistrüvers. Wir haben einen Sohn.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:

Böhme, Büsing, Dimroth, Ebel, Führer, Haake, Hartke, Kating,
Koransky, Kuhn, Kunz, List, Neidlein, Nöth, Nultsch, Schmid,
Schmitz, Seitz, Siess, Stamm, Stuke, Unterhalt, Walcher und
Willuhn.

